



Porovnání metod pro měření velikosti nano a mikro částic

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály
Autor práce: **Vojtěch Focke**
Vedoucí práce: Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.





Comparing Methods for Measuring Nanoparticles and Microparticles Size

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil
Study branch: 3106R016 – Textile Technologies, Materials and Nanomaterials
Author: **Vojtěch Focke**
Supervisor: Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Focke**
Osobní číslo: **T15000545**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Textilní technologie, materiály a nanomateriály**
Název tématu: **Porovnání metod pro měření velikosti nano a mikro částic**
Zadávající katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma: metody měření velikosti částic; anorganická vlákna (zaměřte se na uhlíková vlákna) používaná pro výrobu nanočásticových plniv kompozitů; zdravotní rizika používání nanočástic.
2. Navrhněte a realizujte experiment testování velikosti série nanočástic pomocí různých metod měření.
3. Zhodnoťte možnosti měření velikosti částic a posuďte klady a zápory jednotlivých technik.
4. Naměřené velikosti částic statisticky vyhodnoťte a interpretejte.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace

Rozsah pracovní zprávy: 40-60 dle potřeby

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

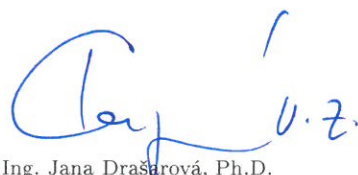
- [1] GRÉGR, J. Uhlíková vlákna. In: Textilie v novém tisíciletí V: Sborník prezentací s přiloženým CD. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, s. 27-41. ISBN 978-80-7372-192-3.
- [2] COSTA, Roser: Man-Made Mineral Fibers and the Respiratory Tract. Archivos de Bronconeumología (English Edition). Spain: ELSEVIER, 2012, 1.12.2012, 48(12): 460-468
- [3] R.A. Bareš: Kompozitní materiály, SNTL Praha 1988
- [4] Gottfried W. Ehrenstein: Polymerní kompozitní materiály, SCIENTIA Praha 2009

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.

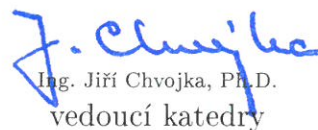
Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: 9. července 2018

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. prosince 2018



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 9. července 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Za pomoc při zpracování této bakalářské práce bych chtěl především poděkovat mé zodpovědné a trpělivé paní vedoucí, Ing. Miroslavě Pechočiakové, Ph.D. Díky jejímu pragmatickému přístupu jsem dokázal pokračovat i v situacích, kdy jsem byl na pochybách o správnosti mých úvah.

V další řadě bych chtěl poděkovat Ing. Janě Grabmüllerové za ochotu, a především rychlost při pořizování snímků ze zkoumaného vzorku na Rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Velký dík patří také Ing. Marii Kašparové, Ph.D. za pomoc a vysvětlení problematiky při měření vzorků pomocí dynamického rozptylu světla.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janě Salačové, Ph.D. za možnost používání a vysvětlení programu NIS-Elements.

Poděkování patří i doktorandům Ing. Stanislavu Nevyhoštěnému a Ing. Janě Hlavaté za trpělivé popisování postupů při zpracování této BP.

Děkuji i Mgr. Pavlovi a Petře Dostálovým za jazykovou korekturu.

V neposlední řadě bych chtěl velice poděkovat mým rodičům za materiální i psychickou podporu.

Závěrem bych chtěl velice poděkovat své milé přítelkyni Bc. Denise Sádovské za trpělivost a velkou podporu.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá metodami pro měření velikosti nano a mikro částic. První část práce je teoretická a jsou v ní vysvětleny dvě vybrané metody měření částic, a to dynamický rozptyl světla a obrazová analýza s využitím elektronové mikroskopie. Následně jsou popsána uhlíková vlákna používaná pro výrobu nanočásticových plniv kompozitů, dále jejich výroba a vlastnosti. Zároveň je upozorněno i na zdravotní rizika používání nano a mikročástic. Experimentální část práce popisuje experiment testování nanočástic, při kterém byly použity uvedené dvě metody. Následně jsou vyhodnoceny a interpretovány výsledky měření a zhodnoceny klady a zápory jednotlivých metod.

Klíčová slova

Nano a mikročástice, dynamický rozptyl světla, obrazová analýza, elektronová mikroskopie, uhlíková vlákna, Carbiso – sekané, mleté Carbiso, ACP

Abstract

The Bachelor's thesis deals with methods for measuring nanoparticles and microparticles. The first part of the thesis is theoretical. It clarifies two selected methods for measuring of particles. That is a dynamic light scattering and an image analysis using an electron microscope. Afterwards there are described carbon fibres that are used for production of nanoparticle additives of composites, and also their production and properties. It is pointed out some health hazards when using nanoparticles and microparticles as well. The experimental part of the thesis describes an experiment of testing of nanoparticles nanoparticles testing, where the two methods were used. Afterwards Then, the results of measuring are assessed and interpreted and the pluses and minuses of the methods are evaluated.

Key words

Nanoparticles and microparticles, dynamic light scattering, image analyses, electron microscope, carbon Fibre, Carbisio – Chopped tow, Carbisio milled, ACP

Obsah

Seznam symbolů a zkratk.....	12
1 Úvod	14
2 Literární rešerše	16
2.1 Metody měření částic	16
2.1.1 Dynamický rozptyl světla	16
2.1.2 Obrazová analýza pomocí elektronové mikroskopie	21
2.2 Minerální vlákna	26
2.2.1 Uhlík.....	27
2.3 Mletí nanočástic	28
2.4 Zdravotní rizika nanočástic a mikročástic.....	30
2.5 Test dobré shody	31
3 Experimentální část	32
3.1 Popis použitých materiálů	32
3.1.1 Carbiso sekané	32
3.1.2 Mleté Carbiso	33
3.1.3 ACP	34
3.2 Popis mletí.....	35
3.3 Metody měření	36
3.3.1 Dynamický rozptyl světla	36
3.3.2 Obrazová analýza	37
4 Výsledky a diskuze	38
4.1 Carbiso-sekané	38
4.2 1x mleté Carbiso	41
4.3 2x mleté Carbiso	44
4.4 3x mleté Carbiso	47
4.5 4x mleté Carbiso	50
4.6 5x mleté Carbiso	53

4.7	ACP.....	56
4.8	Tabulka s celkovým shrnutím dat	58
5	Závěr.....	60
6	Použitá literatura.....	62
	Přílohy.....	66

Seznam obrázků

Obrázek 2.1:	Rayleighův rozptyl a Mieův rozptyl [2].....	16
Obrázek 2.2:	Princip metody DSL [4]	17
Obrázek 2.3:	Zařízení DLS	18
Obrázek 2.4:	Brownův pohyb	18
Obrázek 2.5:	Histogram + statistická data	20
Obrázek 2.6:	Crookesova trubice.....	22
Obrázek 2.7:	Porovnání různých druhů mikroskopů [14]	23
Obrázek 2.8:	Primární svazek elektronů a ostatní signály.....	24
Obrázek 2.9:	Porovnání TEM a SEM [16]	25
Obrázek 2.10:	Příklad výsledného snímku pomocí SEM o 5000x zvětšení.....	26
Obrázek 2.11:	Planetový kuličkový mlýnek [21]	29
Obrázek 2.12:	Obecný princip rotace misek v planetovém mlýnky [22]	29
Obrázek 2.13:	Schéma vnitřního prostoru mlecí misky	30
Obrázek 3.4:	Horiba LA-920 se stolním počítačem	37
Obrázek 4.1:	Snímek vzorku Carbiso sekané 500x zvětšeno	38
Obrázek 4.2:	Graf výsledků měření vzorku Carbiso sekané z DLS	39
Obrázek 4.3:	Graf výsledků měření vzorku Carbiso sekané z obrazové analýzy.....	39
Obrázek 4.4:	Test dobré shody vzorku Carbiso sekané metodami DLS a OA.....	39
Obrázek 4.5:	Snímek vzorku 1x mleté Carbiso 5000x zvětšeno	41
Obrázek 4.6:	Graf výsledků měření vzorku 1x mleté Carbiso z DLS	42
Obrázek 4.7:	Graf výsledků měření vzorku 1x mleté Carbiso z OA.....	42
Obrázek 4.8:	Graf testu dobré shody vzorku 1x mleté Carbiso metodami DLS a OA....	42
Obrázek 4.9:	Snímek vzorku Carbiso 2xmleté 5000x zvětšeno	44
Obrázek 4.10:	Graf výsledků měření vzorku 2xmleté Carbiso mleté z DLS	45

Obrázek 4.11 Graf výsledků měření vzorku 2x mleté Carbiso mleté z OA	45
Obrázek 4.12: Graf testu dobré shody vzorku 2x mleté Carbiso metodami DLS a OA.	46
Obrázek 4.13: Snímek vzorku 3x mleté Carbiso 5000x zvětšeno	47
Obrázek 4.14: Graf výsledků měření vzorku 3x mleté Carbiso z DLS	48
Obrázek 4.15: Graf výsledků měření vzorku 3x mleté Carbiso z OA	48
Obrázek 4.16:Graf testu dobré shody měření vzorku 3x mleté Carbiso metodami DLS a OA	48
Obrázek 4.17: Snímek vzorku 4x mleté Carbiso 5 000x zvětšeno	50
Obrázek 4.18: Graf výsledků měření vzorku 4x mleté Carbiso z DLS	51
Obrázek 4.19: Graf výsledků měření vzorku 4x mleté Carbiso z OA	51
Obrázek 4.20: Graf testu dobré shody vzorku 4x mleté Carbiso metodami DLS a OA.	51
Obrázek 4.22: Snímek vzorku 5x mleté Carbiso 5 000x zvětšeno	53
Obrázek 4.23: Graf výsledků měření vzorku 5x mleté Carbiso z DLS	54
Obrázek 4.24: Graf výsledků měření vzorku 5x mleté Carbiso z OA	54
Obrázek 4.25:Graf testu dobré shody vzorku 5x mleté Carbiso metodami DLS a OA..	54
Obrázek 4.26: Snímek vzorku ACP 5000x zvětšen.....	56
Obrázek 4.27: Graf výsledků měření vzorku ACP z DLS.....	57
Obrázek 4.28: Graf výsledků měření vzorku ACP z obrazové analýzy	57
Obrázek 4.29:Graf testu dobré shody vzorku ACP metodami DLS a OA	57

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled měřených vzorků	32
Tabulka 2: Specifikace Carbisa [29].....	33
Tabulka 3: Specifikace mletého Carbisa [30]	34
Tabulka 4: Specifikace ACP [35]	35
Tabulka 5: Časy procesu mletí a technologických přestávek	35
Tabulka 6: Statistické výpočty z měření vzorku Carbiso sekané pomocí DLS a OA	40
Tabulka 7: Statistické výpočty z měření vzorku 1xmleté Carbiso pomocí DLS a OA ..	43
Tabulka 8: Statistické výpočty z měření vzorku 2xmleté Carbiso pomocí DLS a OA ..	46
Tabulka 9: Statistické výpočty z měření vzorku 3xmleté Carbiso pomocí DLS a OA ..	49
Tabulka 10: Statistické výpočty z měření vzorku 4xmleté Carbiso pomocí DLS a OA	52
Tabulka 11: Statistické výpočty z měření vzorku 5xmleté Carbiso pomocí DLS a OA	55

Tabulka 12: Statistické výpočty z měření vzorku ACP pomocí DLS a OA.....	58
Tabulka 13: Výsledná data	59

Seznam symbolů a zkratek

Zkratka	Popis	Jednotka
95 % IS	– 95 % Interval spolehlivosti	
ACP	– Activated carbon particles (karbonizovaný polyakrylonitril)	
AFM	– Atomic Force Microscopy (Mikroskopie atomárních sil)	
D	– Translační difuzní koeficient rozptylujících částic	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
d(H)	– Hydrodynamický průměr částice	[m]
DLS	– Dynamic Light Scattering (Dynamický rozptyl světla)	
DNA	– Deoxyribonucleic acid (Deoxyribonukleová kyselina)	
EM	– Electron Microscope (Elektronová mikroskopie)	
h	– Planckova konstanta	[J·s]
k	– Boltzmannova konstanta	$[J \cdot K^{-1}]$
m	– hmotnost částic	[kg]
OA	– Obrazová analýza	
PAN	– Polyakrylnitril	
PCS	– Photon Correlation Spectroscopy (Fotonová korelační spektroskopie)	
q	– Absolutní hodnota vlnového vektoru	$[m^{-1}]$
QLS	– Quasielastic Light Scattering (Kvazielastický rozptyl světla)	
SEM	– Scanning Electron Microscope (Rastrovací elektronový mikroskop)	
SNOM	– Scanning Near-field Optical Microscopy (Rastrovací optický mikroskop blízkého pole)	

Zkratka	Popis	Jednotka
SPM	– Scanning Probe Microscopy (Mikroskopie skenující (řádkovací) sondou)	
STM	– Scanning Tunneling Microscopy (Skenovací tunelovací mikroskopie)	
T	– Absolutní teplota	[K]
TEM	– Transmition Electron Microscopy (Transmisní elektronový mikroskop)	
UV	– Ultraviolet radiation (ultrafialové záření)	
v	– Rychlost částic	$[m \cdot s^{-1}]$
λ	– Vlnová délka	[m]
η	– Viskozita disperzního prostředí	$[Pa \cdot s]$
χ^2	– Chí kvadrát	[–]
τ_c	– Relaxační čas	[s]

1 Úvod

Člověk je v současné době schopen vyrobit nespočet možných materiálů různých druhů, barev, velikostí a pevností. Mezi tyto nové materiály patří i kompozity s nanočásticemi. Aby však člověk mohl lépe využívat vlastnosti použitých částic, modelovat je a opakovat jejich výrobu, je nutné tyto vlastnosti umět popsat a změřit. A právě tématem měření velikosti nano a mikro částic se zabývá tato bakalářská práce, která porovnává vybrané dvě metody měření.

Východiskem této bakalářské práce je tedy literární rešerše, kde jsou popsány dvě metody měření velikosti částic. První metodou je dynamický rozptyl světla – DLS a druhou metodou je obrazová analýza (OA) snímků, pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu – SEM. K metodám a jejich principům je uvedena historie s klíčovými postavami a jejich průlomovými vynálezy, které postupem času dospěly do dnešních měřících metod. V dalším kroku jsou vypsány jednotlivé výhody a nevýhody těchto dvou metod.

Následně jsou v této bakalářské práci popsána vybraná anorganická vlákna, se kterými se pracuje v experimentální části. Pozornost je věnována technologii jejich výroby a jejich základním vlastnostem. Konkrétně je pak charakterizován základní materiál – uhlíkové vlákno. Vzorky pro tuto bakalářskou práci byly namlety pomocí planetového kuličkového mlýnku Pulverisette od firmy Fritsch. Princip tohoto mletí je ve stručnosti taktéž popsán v předposlední kapitole literární rešerše.

Významnou a diskutovanou otázkou užívání nových technologií je také jejich dopad na lidský organismus. Z tohoto důvodu je potřeba zmínit zdravotní rizika, související s užíváním nano a mikro částic. Toto je stručně představeno v poslední kapitole teoretické části.

Následuje experimentální část, skládající se ze dvou podkapitol. V té první jsou detailně popsány použité materiály a jejich základní vlastnosti. Použitými materiály jsou Carbiso sekané, Carbiso mleté a karbonizovaný polyakrylonitril. Druhou podkapitolu tvoří detailní popis postupu měření uvedených vzorků oběma metodami. Poté jsou shrnuty výsledky měření a porovnány použité metody. Ty využívají různých principů a postupů pro měření velikostí, z čehož vyplývá jejich rozdílnost např. v časové náročnosti a přesnosti. Lze tedy očekávat náročnější práci při měření metodou OA a také míru pravděpodobnosti chyby v přesnosti, způsobenou lidským faktorem. V tomto ohledu se zdá být výhodnější metoda DLS, která však nezohledňuje různorodé tvary

částic. Právě tvar částic ve vzorcích však ovlivňuje nejen výsledné měření, ale také následné použití materiálu. Tato závěrečná práce se bude snažit toto tvrzení potvrdit.

Cílem této práce je popsat a zhodnotit aspekty obou metod. Důvodem je především fakt, že bližší znalost výhod a nevýhod daných metod měření umožňuje efektivní výrobu produktů s žádoucími vlastnostmi. Základní klady a zápory u obou užitých metod jsou všeobecně známy. Tato práce se je snaží ukázat a objasnit na konkrétních příkladech.

2 Literární rešerše

2.1 Metody měření částic

Metod pro měření částic existuje celá řada. Pro tuto bakalářskou práci byly vybrány pouze dvě metody. Dynamický rozptyl světla a obrazová analýza. Uvedené metody mají své klady a zápory, které budou postupně odkryty v této závěrečné práci. Zařízení, která fungují na základě těchto metod, jsou k dispozici na Fakultě textilní Technické Univerzity v Liberci.

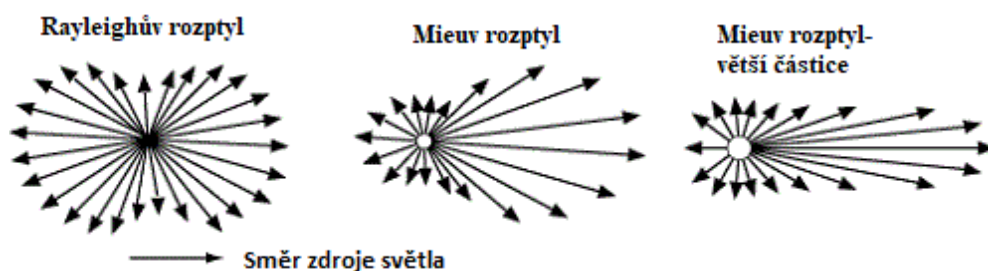
2.1.1 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (Dynamic Light Scattering) – DLS, rovněž nazývaný kvazielastický rozptyl světla (Quasielastic Light Scattering) – QLS nebo také fotonová korelační spektroskopie (Photon Correlation Spectroscopy) – PCS je jedna z metod, díky níž lze měřit velikost koloidních částic s určitou přesností [1].

2.1.1.1 Historie vzniku měřicí metody DLS

Historie samotné DLS metody začíná v roce 1899, kdy se John William Strutt – 3. Baron Rayleigh zabíral rozptylem světla, tzv. Rayleighovým rozptylem.

Na obrázku 2.1 můžeme vidět malou částici, která na základě Rayleighovy teorie rozptyluje světlo do všech stran, především dopředu i dozadu, ale také nezanedbatelně do stran. Větší částice mají již znatelně jiný rozptyl [2].



Obrázek 2.1: Rayleighův rozptyl a Mieův rozptyl [2]

Dále se na této metodě podílel Robert Brown, který se jako první v roce 1827 začal zabývat tzv. Brownovým pohybem. Historie Brownova pohybu sahá až do roku 1827, kdy Robert Brown jakožto skotský botanik zaznamenal nečekaný, nahodilý pohyb pylových částic v kapalině. Po dalších experimentech s prachem Robert Brown potvrdil, že nejde o jakýsi život.

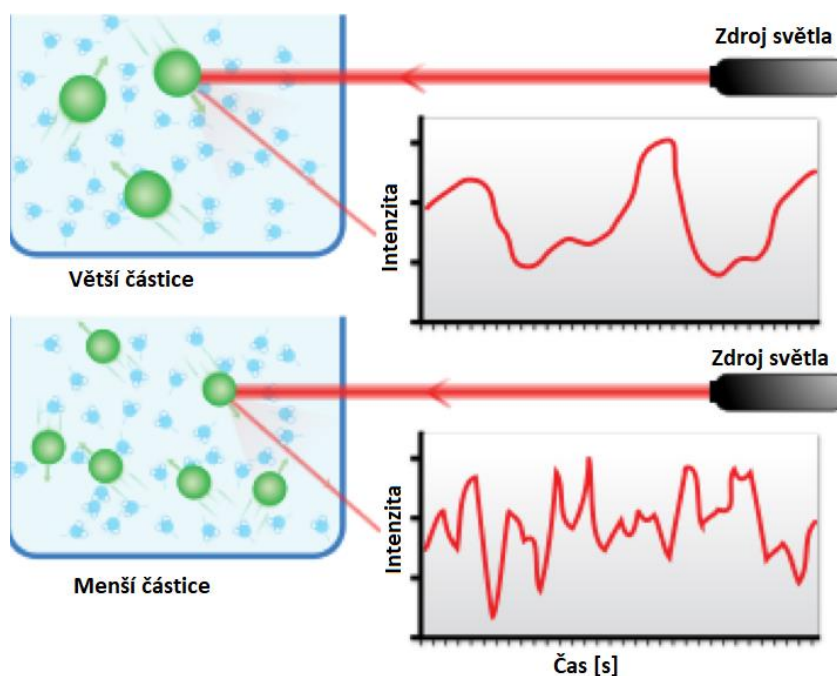
Tento pohyb byl však blíže vysvětlen německým matematikem Ludwigem Christianem Wienerem (1826 – 1896), který potvrdil Brownovy teorie v roce 1863. Vyřkl molekulárně kinetickou teorii, že pohyb částic není způsoben jejich samotnou energií, nýbrž energií atomů v suspenzi, narážejících do těchto částic. Za tento názor ovšem sklídl Ludwig Christian Wiener minimální reakce lidí v technickém světě.

V roce 1905 uvedl tuto teorii na pravou teoretickou rovinu Albert Einstein, který ji potvrdil a navázal na pokusy Roberta Browna i Ludwiga Christiana Wienera.

Albert Einstein zpracoval průlomovou zprávu. Skrze difuzní koeficient, rovnici pro difúzi a vyjádření střední hodnoty čtverce se dostal až k Avogadrově konstantě ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), které se dá vypočítat podle reálných veličin [3].

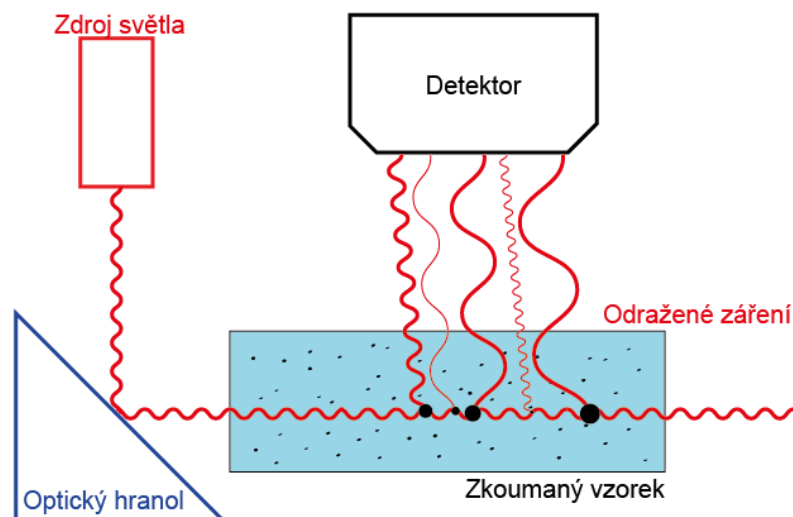
2.1.1.2 Metoda DLS a její principy

Metoda DLS funguje pomocí základního principu, kde se měří Brownův pohyb (viz kapitola 2.1.1.3), který se porovnává s velikostmi částic. Celé měření spočívá v prosvícení suspenze s částicemi laserem a následném analyzování fluktuací intenzity v rozptýleném světle, jak je vidět na obrázku 2.2 [4].



Obrázek 2.2: Princip metody DSL [4]

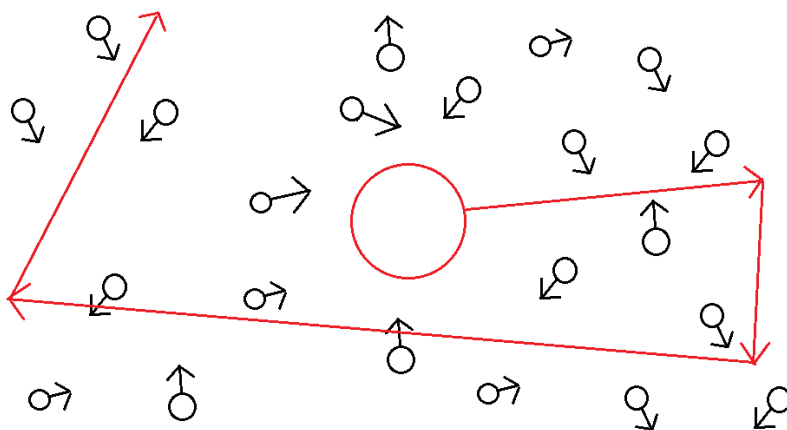
Celé zařízení je názorně ukázáno na obrázku 2.3, kde jde vidět celá metoda měření včetně náležitých přístrojů.



Obrázek 2.3: Zařízení DLS

2.1.1.3 Brownův pohyb

Brownův pohyb je zcela chaoticky neuspořádaný pohyb částic, v našem případě v kapalném prostředí, který je způsoben náhodnými nárazy molekul vody. Pohyb molekul vody je způsoben teplotou a také svojí přitažlivostí a odpudivostí. Molekuly kmitají, narážejí do sebe a ve výsledku ovlivňují pohyb částice, která je řádově větší, což můžeme názorně vidět na obrázku 2.4 [1].



Obrázek 2.4: Brownův pohyb

2.1.1.4 Analyzování fluktuace intenzity

Laser jako nejčastěji používaný zdroj světla u měření metodou DLS je základem měření fluktuace intenzity rozptýleného světla. Fluktuace jsou přímo úměrné se zeslabováním

a zesilováním světla rozptýleného na neustále se pohybující částice, jež podléhají Brownovu pohybu. Čím je rychlejší pohyb částic, tím je zákonitě více měněna intenzita světla. Díky tomuto pozorování se tedy může zaznamenávat rychlost pohybujících částic. Bezprostřední výsledky fluktuace intenzity v čase τ popisuje pro teoretickou soustavu o stejně velkých částicích funkce $g(\tau)$, přesně určená vztahem

$$g(\tau) = \exp [-\tau/\tau_c] \quad (1)$$

To celé lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$\tau_c = 1/Dq^2 \quad (2)$$

kde:

τ_c – relaxační čas [s]

D – translační difuzní koeficient rozptylujících částic [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

q – absolutní hodnota vlnového vektoru [m^{-1}]

Velikost částic lze tedy vypočítat dle Stokesovy-Einsteinovy rovnice [1]:

$$d(H) = kT/3\pi\eta D \quad (3)$$

kde:

$d(H)$ -hydrodynamický průměr částice [m]

k – Boltzmannova konstanta [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]

T – absolutní teplota [K]

η – viskozita disperzního prostředí [Pa.s]

2.1.1.5 Výhody a nevýhody metody DLS

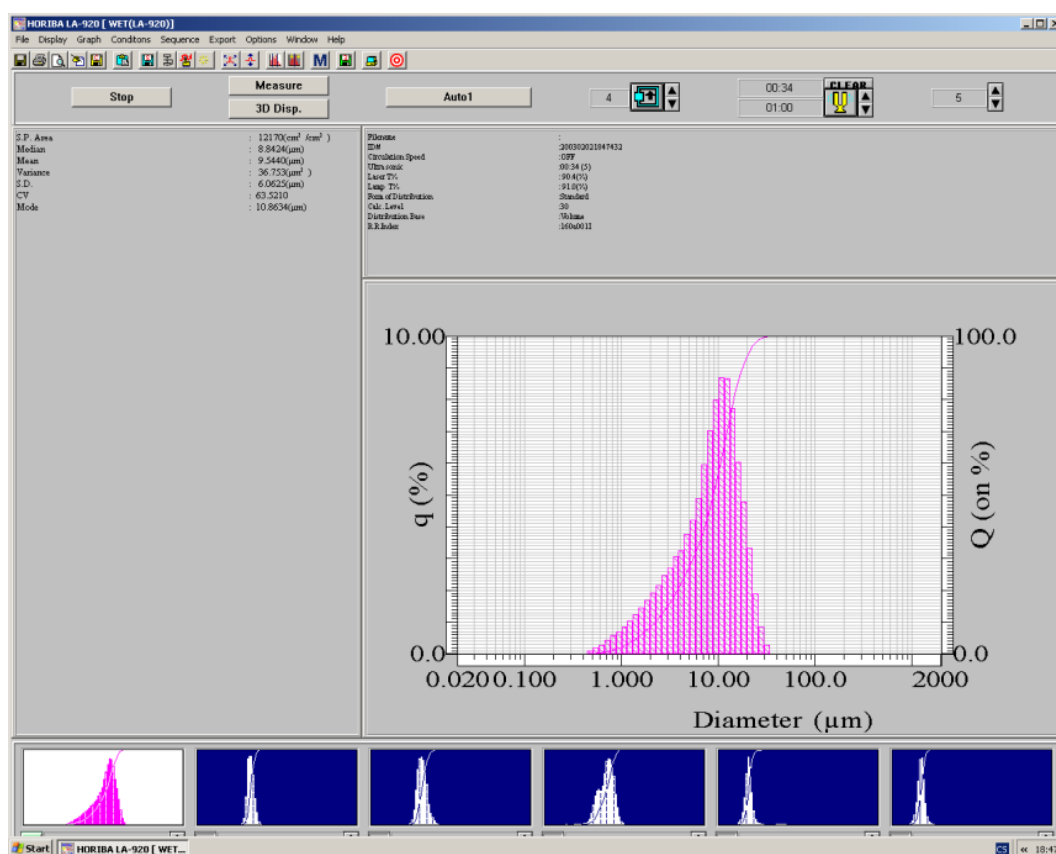
Nesporná výhoda metody DLS je krátká časová náročnost, která se pohybuje od několika málo sekund do několika minut. Na měření je také potřeba malé množství vzorku. Kromě toho jsou obecná zařízení měřící pomocí metody DLS komerčně dostupná včetně všech potřebných softwarů. Jako tekuté medium je zde nejčastěji používána destilovaná voda, která je taktéž finančně nenáročná. Výrobce uvádí, že přístroj Horiba LA-920 je schopen měřit od jednotek nanometrů až po 2000 μm .

Nevýhody této metody jsou v kladení důrazu na čistotu zařízení. Je nutné, aby se nezamíchaly nežádoucí částice, jako je třeba prach či mikrobublinky, do měřeného roztoku. Z toho důvodu je zde velká spotřeba destilované vody. Další nesporná, a v naší

problematicke významná nevýhoda, je zkreslování velikostí, a hlavně tvarů částic. Tato metoda má výsledek, jako by byly všechny částice o stejném tvaru, takže např. částici o tvaru válce a částici o tvaru zrnka zkreslí do dvou naprosto stejných kulovitých částic o stejné velikosti. DLS je tedy ve výsledku nevhodná technika pro měření tvarů, odlišných od kulových a přesných velikostí částic, především tam, kde se s výsledky má pojednávat do konečného produktu nanokompozitu, ve kterém jsou tyto dva faktory rozhodující. [1, 5]

2.1.1.6 Výsledky z měření pomocí DLS

Jednou z možností zobrazení výsledků měření u metody DLS jsou statistická data ve formě plochy [cm^2], mediánu [μm], průměru [μm], ekvivalentního průměru [μm], rozdílu [μm^2] nebo histogramu + statistických výsledků, jak je vidět na obrázku 2.5. V této BP se výsledky ukazují na základě ekvivalentních průměrů [μm].



Obrázek 2.5: Histogram + statistická data

2.1.2 Obrazová analýza pomocí elektronové mikroskopie

2.1.2.1 Typy elektronových mikroskopů

TEM – transmisní (prozařovací) elektronový mikroskop (Transmission Electron Microscopy)

SEM – rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)

SPM – mikroskopie skenující (řádkovací) sondou (Scanning Probe Microscopy)

AFM – mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)

STM – skenovací tunelovací mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)

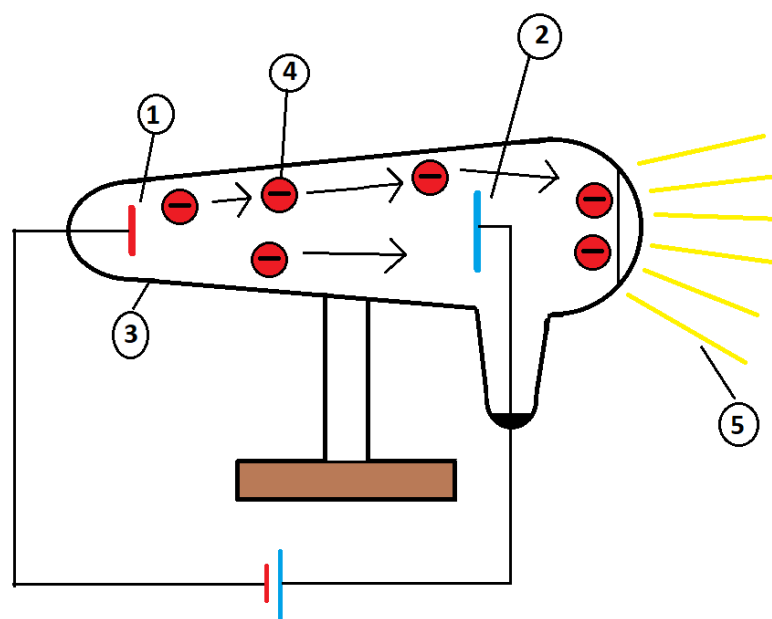
SNOM – rastrovací optický mikroskop blízkého pole (Scanningnear-Fieldoptical Microscope) [6]

2.1.2.2 Historie elektronové mikroskopie

Historie prvního elektronového mikroskopu se začíná psát v roce 1931, kdy německý vědec a spoludržitel Nobelovy ceny Ernst Ruska dokončil s kladnými výsledky realizaci samotného přístroje.

K vynalezení elektronového mikroskopu vedla celá řada vynálezů, díky nimž může elektronová mikroskopie fungovat. Jeden z hlavních objevů je volný elektron, ke kterému se v roce 1987 dostal anglický fyzik a nositel Nobelovy ceny Joseph John Thomson pomocí měření poměru elektrického náboje a hmotnosti částic.

Objev elektronu byl v přímé spojitosti se zkoumáním elektrických výbojů v Geisslerově trubici. Geisslerovu trubici vylepšil a zpřesnil William Crookes, který vytvořil takzvanou Crookesovu trubici, viz obrázek 2.6. Díky vývoji této trubice prokázal, že přímočaře šířící se paprsky mají částicový charakter nesoucí elektrický náboj. Směr tohoto elektrického náboje je možné ovlivňovat působením magnetického pole [7, 8, 9, 10].



- 1 – katoda
- 2 – anoda
- 3 – skleněná trubice s plynem o nízkém tlaku
- 4 – elektrony emitované katodou
- 5 – viditelné záření – emitované po dopadu na skleněnou stěnu trubice

Obrázek 2.6: Crookesova trubice

Dalším článkem pro objevení mikroskopického světa byl předpoklad francouzského fyzika jménem Louis de Broglie, který roku 1924 uvažoval nad tím, že dualismus o vlně s částicí není jen složkou světelných jevů, nýbrž složkou všeobecnou. Všechna látková množství dle Broglieho mají korpuskulární a také vlnové vlastnosti. Každé těleso se změnou pohybu má dle de Broglieho vlny svou stanovenou vlnovou délku. V tomto případě nelze říci, že by šlo o nový druh vlnění, a je potřeba tomu porozumět jako profilu těles v rozměrech mikro. Vlastnosti vlnové délky jsou popsány základním vztahem [11]:

$$\lambda = h/mv \quad (4)$$

kde:

λ – vlnová délka [m]

h – Planckova konstanta [J·s]

m – hmotnost částic [kg]

v – rychlost částic [m·s⁻¹]

První transmisní elektronový mikroskop (TEM) byl zkonstruován na technické univerzitě v Berlíně vědci Ernst Ruska a Max Knoll v roce 1931. První TEM měl zvětšení 150 – 400x. Díky tomuto mikroskopu bylo možné pozorovat vzorky velikosti až 100 nm. Pro komerční svět byl tento vynález velmi zajímavý, a tak v roce 1936 byly vyrobeny první kusy. Kvůli druhé světové válce byl však celkový vývoj TEM velice zpomalen.

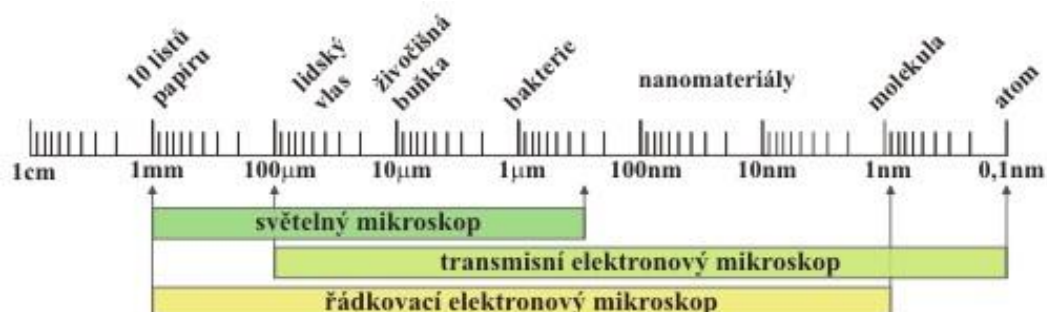
Původní cílové vzorky pro zkoumání v lékařství a biologii pomocí TEM byly především viry. Postupně se ale uplatnění začalo rozšiřovat i do dalších oblastí.

Průlomovým řešením pro objevování struktur kovů se staly tenké kovové folie. Heidenreich, který toto ztenčení realizoval, mohl díky tomu zprůchodnit kov elektrony.

Dnes patří elektronové mikroskopy k nejvšestrannějším přístrojům pro pohled do mikroskopického světa [12, 13].

2.1.2.3 Princip elektronového mikroskopu

Princip elektronového mikroskopu je na základě odrazů elektronů vycházejících z elektronového děla skrze elektromagnetické čočky. Tyto elektrony jsou ve formě primárních urychlených svazků odrážejících se od vzorku. Dalším krokem je detekování jejich odrazů snímačem. Z důvodu možných vzájemných interakcí elektronů a vzduchu musí být pozorovací komora a tubus, kterým procházejí svazky urychlených elektronů, bez vzduchu. Musí tedy obsahovat vakuum. Základním rozdílem mezi světelným a elektronovým mikroskopem je jejich primární rozlišovací schopnost. Svazek elektronů má vlnovou délku cca 0,01 – 0,001 nm oproti viditelnému světlu pro lidské oko, které má vlnovou délku 400 – 700 nm. Porovnání velikostí těles a objektů, které lze pozorovat pomocí světelného mikroskopu, TEM a SEM, lze vidět na obrázku 2.7 [13].

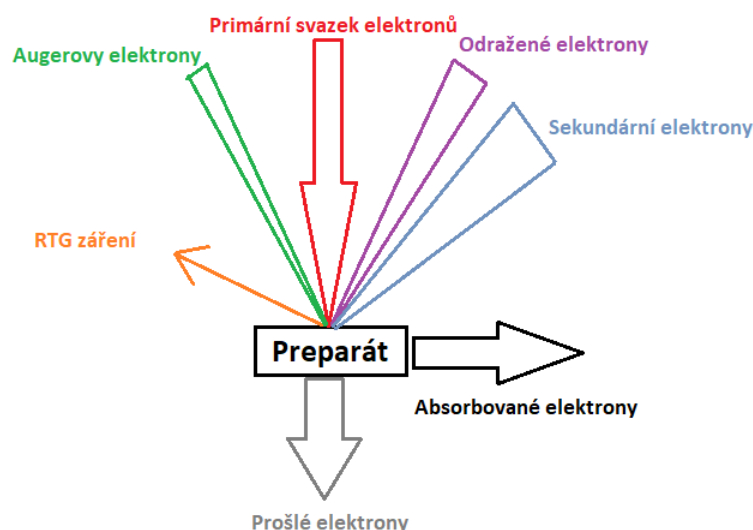


Obrázek 2.7: Porovnání různých druhů mikroskopů [14]

Elektronový mikroskop je díky svému principu schopen poskytnout celkové zobrazení mikrostruktury, chemického složení, krystalografie, různých vad, jako např. mikropáry, mikrotrhliny apod., dále bakterie, viry a buňky.

Průchod svazku urychlených elektronů a jejich následné rozložení můžeme názorně vidět na obrázku 2.8.

Základním rozdílem mezi SEM a TEM je cíl pozorování. U SEM je nejčastěji pozorována a analyzována plocha vzorku. Naproti tomu u TEM lze pozorovat vnitřní strukturu a jednotlivé atomy. Pozorovací vakuová komora u SEM je omezeně velká a díky tomu lze pozorovat jen omezeně velké vzorky. Prvotní podmínka pro pozorování a analyzování vzorku pomocí TEM je ta, že zkoumaný vzorek musí být tenký, konkrétně v rozmezí (10 – 500 nm), aby mohl svazek elektronů projít [13].



Obrázek 2.8: Primární svazek elektronů a ostatní signály^{1,2}

2.1.2.4 Konstrukční rozdíly mezi TEM a SEM

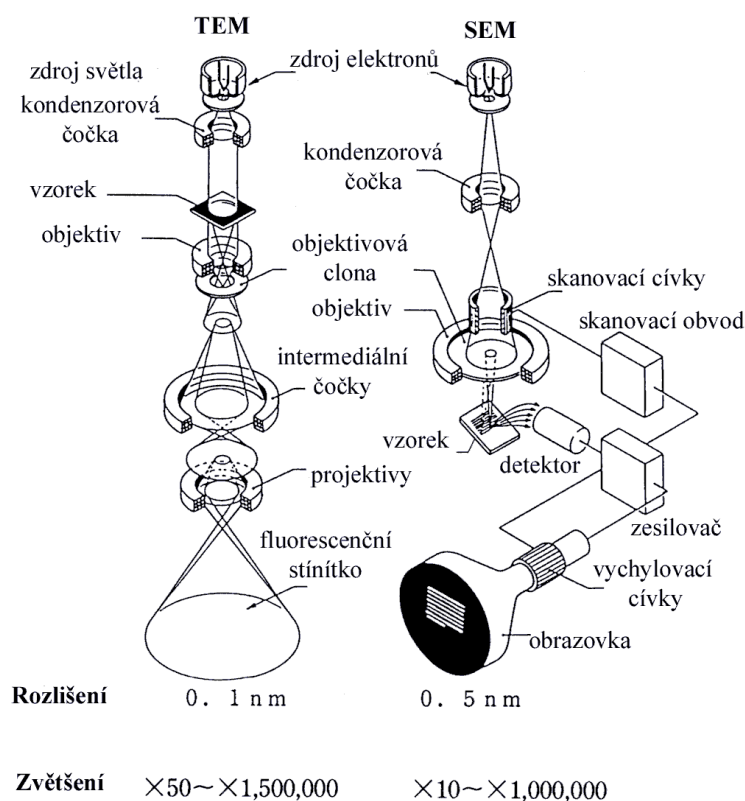
Konstrukční rozdíly mezi TEM a SEM jsou zásadní a na první pohled jasně zřetelné. U SEM je oproti TEM tubus výrazně kratší díky tomu, že skenovací technika a metoda měření nepotřebuje soustavu čoček. Konstrukce elektronových mikroskopů je rozdílná, což je vidět na obrázku 2.9. SEM obsahuje čidla pro zachycení sekundárních

¹ Augerovy elektrony – jsou uvolněné elektrony z elektronového obalu, které vytlačily elektrony z vyšší energetické hladiny [15]

² Sekundární elektrony – jsou vyražené elektrony, které jsou o nízké hloubce na povrchu elektronové slupky a o poloviční energii než primární svazek elektronu. [15]

a odražených elektronů a dále elektronické zařízení pro zachycení signálu a tvorbu obrazu. Nejčastější původ volných elektronů v elektronové mikroskopii je ze žhavených wolframových vláken, což mají oba typy SEM i TEM společné. Jelikož je u SEM využíván větší emisní proud, tak je kladen velký důraz na častou kontrolu zmíněného wolframového vlákna, které je potřeba po každém spuštění řádně vycentrovat a žhavit korektně do nasycené podoby. Hloubka ostrosti u SEM je přímo úměrná velikosti zfokusovaného svazku primárních elektronů skenovacích povrch zkoumaného vzorku. Hloubka ostrosti zařízení s přímo žhavenou wolframovou katodou je tedy cca mezi 10 – 15 nm. Jedna z hlavních úloh u SEM je co největší zmenšení průměru svazků elektronů, jež skenují vzorek.

Porovnání rozdílů TEM a SEM lze vidět na obrázku 2.9 [16].



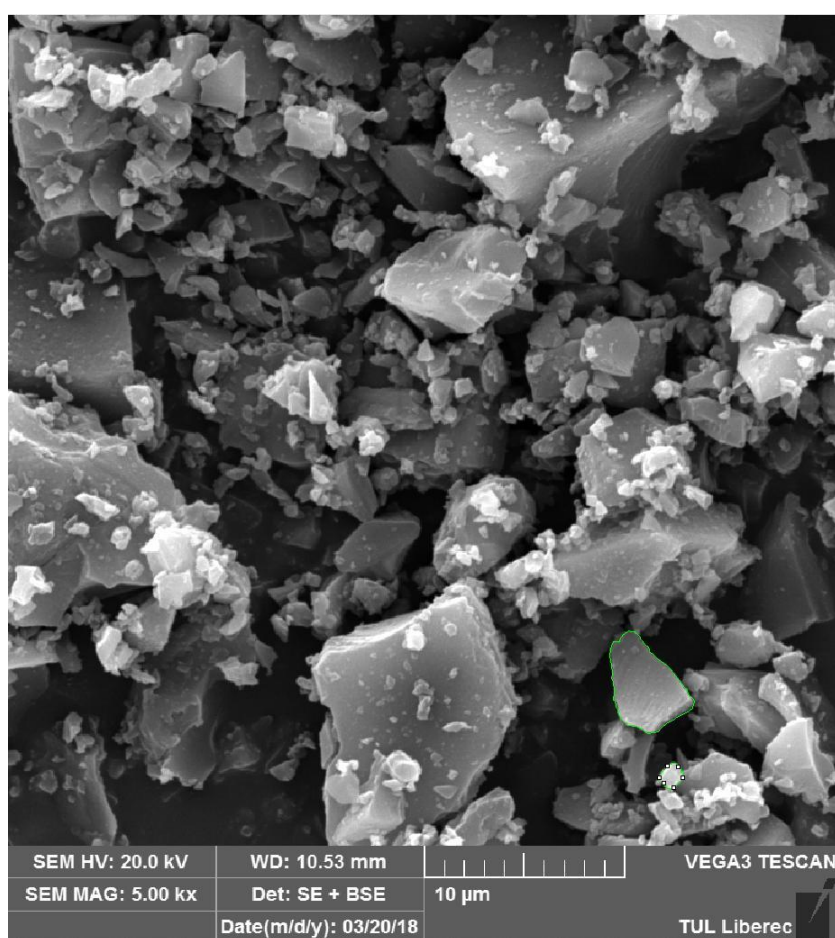
Obrázek 2.9: Porovnání TEM a SEM [16]

2.1.2.5 Klady a zápory EM

Klady EM jsou především ve velikém obrazovém zvětšení v řádu až $10^6 \times$. Díky tomu lze pozorovat samotné atomy. Další nesporná výhoda je okamžitá digitalizace dat a jejich náležité užívání, jako například pohled jen na vybranou oblast vzorku, digitální přiblížení,

vyfocení zkoumaného vzorku apod. Díky EM lze pozorovat morfologii zkoumaného materiálu a jeho složení.

Negativa EM jsou velká pořizovací cena zařízení a náročnost na prostor kvůli jeho velikosti. Velikou nevýhodou EM je, že se nedají pozorovat vzorky s živým organismem kvůli vakuu v pozorovací komoře. Mezi negativa lze zařadit i možnost pouze jednoho úhlu pohledu, viz obrázek 2.10. U TEM je za nevýhodu oproti SEM považována potřebná tloušťka zkoumaného vzorku, která musí být velice nízká (folie). Mezi nevýhody TEM se řadí i velká časová náročnost na přípravu vzorku a také jeho zkoumání [17].



Obrázek 2.10: Příklad výsledného snímku pomocí SEM o 5000x zvětšení

2.2 Minerální vlákna

Minerální vlákna jsou vyrobena z anorganických materiálů. V dnešní době jsou používány různé materiály, jako například čedič, uhlík, sklo, keramika, struska. V této bakalářské práci budou popsána pouze uhlíková vlákna.

Minerální vlákna se obecně rozdělují na dva druhy dle struktury. S amorfni či s krystalickou strukturou [18].

2.2.1 Uhlík

Uhlík je v Mendělejevově periodické tabulce prvků uváděn pod značkou C. Anglicky se tento prvek nazývá Carbon. Má velice rozdílné formy, které jsou dány krystalovým uspořádáním molekul. Například nejtvrdší nerost na světě, diamant, je čirý, průhledný a s velkým leskem na brusu. Oproti tomu grafit, který je složen ze stejného prvku uhlíku, ale v jiné krystalové vazbě, je měkký až mazlavý, neprůhledný a snadno zpracovatelný. Dalším průmyslovým zpracováním jsou uhlíková vlákna, viz kapitolu 2.2.2.1. V neposledním případě jsou uvedeny saze, které se pro svoje zajímavé vlastnosti používají při výrobě kompozitů [18].

2.2.1.1 Uhlíková vlákna, výroba a vlastnosti

Uhlíková vlákna mají velký okruh využití, například jako elektrovodivá vlákna, vlákna se sorpčními vlastnostmi, nanotrubice, vlákenné nanopěny. Obecně mají uhlíková vlákna využití vzhledem ke své vysoké pevnosti a modulu pružnosti.

Výroba uhlíkových vláken je rozdělena do pěti fází. V první fázi je prekurzor, ze kterého se vyrábí budoucí uhlíkové vlákno. Jako prekurzor slouží ve většině případů vlákno z polyakrylnitrilu PAN, které je bez obsahu modifikačních komponent, dále také může být z viskózy nebo ze smol³.

Dalším technologickým krokem je stabilizace. Docílí se toho převedením prekurzorů na nehořlavou a netavitelnou podobu při teplotě 200 – 220 °C na vzduchu při současném napínání po dobu 20 – 30 min. Díky tomuto kroku dochází k žebříčkové struktuře obsahující kyslík. Prvním vizuálním rozdílem je zčernání vlákna. Dále tato technologie výroby pokračuje karbonizací, kde jde o přechod z prekurzoru na uhlíkové vlákno. Tato operace je prováděna v inertní atmosféře (nejčastěji v dusíkové atmosféře), při teplotě od 1000 – 2000 °C. Jelikož se jedná o vakuum, tak nemůže dojít ke shoření těchto budoucích karbonových vláken. Při této vysoké teplotě dojde k rozkmitání částic ve vláknech tak, že docílí posun ostatních částic. Částice uhlíku zůstanou na svém místě,

³ Smoly – se dají považovat jako levná varianta materiálu pro výrobu uhlíkových vláken. Můžou být o různém složení, buďto z petrolejového asfaltu, PVC (tepelně degradovaného) nebo také z uhelného dehtu. [18]

kdežto neuhlíkové částice se díky velkým kmitům oddělí. To má za následek 85 – 95% obsah uhlíku ve vláknech. Předposlední technologickou částí je grafitizace. Tato část není podmínkou pro uhlíková vlákna, ale pro grafitová. Je to obdoba karbonizace, ale s použitím větších teplot a sice 2400 – 3000 °C. Cíl grafitizace je dosažení hodnoty uhlíku ve vláknech na cca 99 %, také vzniká uspořádané vrstevnaté uložení částic uhlíku. Poslední částí této technologie je povrchová úprava, kde se na povrch karbonových vláken navazují epoxidy a další látky, které se používají v kompozitech. Pro dobré přilnutí epoxidu a dalších používaných látek je, když se povrch vlákna mírně zoxiduje, pomocí kyslíkových atomů. Povrch vláken je hrubší a tím umožňuje lepší přilnavost. Okysličení probíhá přidáním ozónu či vzduchu, oxidu uhličitého nebo celkovým ponořením vzorku do kapalin, jako je například chlornan sodný nebo kyselina dusičná. Uhlíkové vlákno může být pokryto ochrannými látkami, jako je to i obecně u ostatních textilních technologií při jejich dalším zpracování. [19]

Nejvíce využívané vlastnosti uhlíkových vláken jsou díky jejich vysoké pevnosti v tahu a vysokému modulu pružnosti. Hojně využití je v kompozitech, kde nacházejí uplatnění jako výztuž.

Příklady použití kompozitů s uhlíkovými vlákny, které mají velké pevnostní vlastnosti v tahu od 3,5 do 7 GPa a modul pružnosti od 230 do 930 GPa, můžeme nalézt hned v několika oblastech. Jednou z nich je letectví, ve kterém jsou z tohoto materiálu trupy, křídla. Dále lze jmenovat sportovní nářadí, například čluny, golfové hole, skluznice lyží, celé sjezdové lyže, uhlíkové rámy u jízdních kol, dříky u sportovních šípů atd. Dalším příkladem je automobilový průmysl, kde jsou uhlíkové kompozity využívány na různé části karosérie, nárazníky aj.

Kromě toho existují i uhlíková vlákna, která jsou nižších parametrů, mají pevnost v tahu pod 1 GPa a modul v pružnosti menší než 100 GPa. Tato vlákna jsou obvykle zhotovena ve formě textilních útvarů (tkanin, pásek atd.). Prekurzorem je často polyakrylonitril nebo také viskóza [20].

2.3 Mletí nanočástic

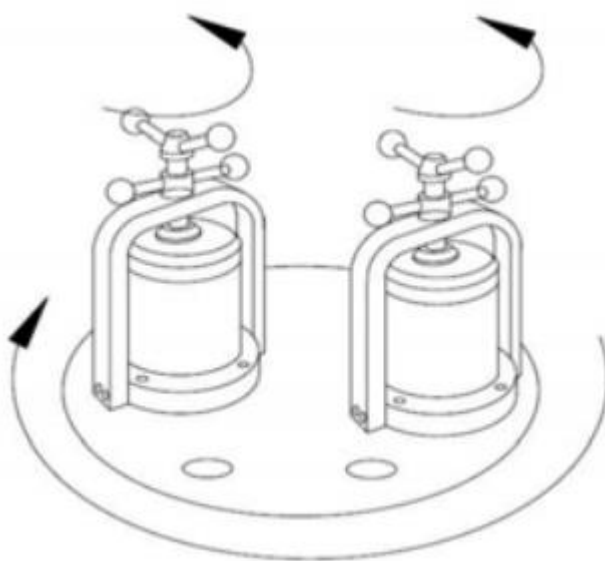
Mletí částic pomocí planetového kuličkového mlýnku funguje na principu odstředivé síly a rotace. Na rotující desce jsou uchyceny dvě misky, které se otáčejí v protisměrném pohybu, což můžeme vidět na obrázku 2.12. V pracovním prostoru mlecí misky jsou umístěny mlecí kuličky o přesně definovaném rozměru a váze. Při rozpohybování mlecí misky pomocí rotace a působením odstředivých sil dochází k nahodilému pohybu

mlecích kuliček, které mezi sebou melou vložený vzorek. Pohyb těchto kuliček můžeme vidět na obrázku 2.13. Správná volba materiálu kuliček a jejich průměru, druh materiálu kuliček a rychlost otáček zásadně ovlivňují velikost výsledných částic a jejich čistotu. V praxi nelze zabránit tomu, aby se kuličky částečně neopotřebovaly a nevnášely do výsledného materiálu nežádoucí přísady. Právě optimální volba materiálu tuto chybu významně snižuje

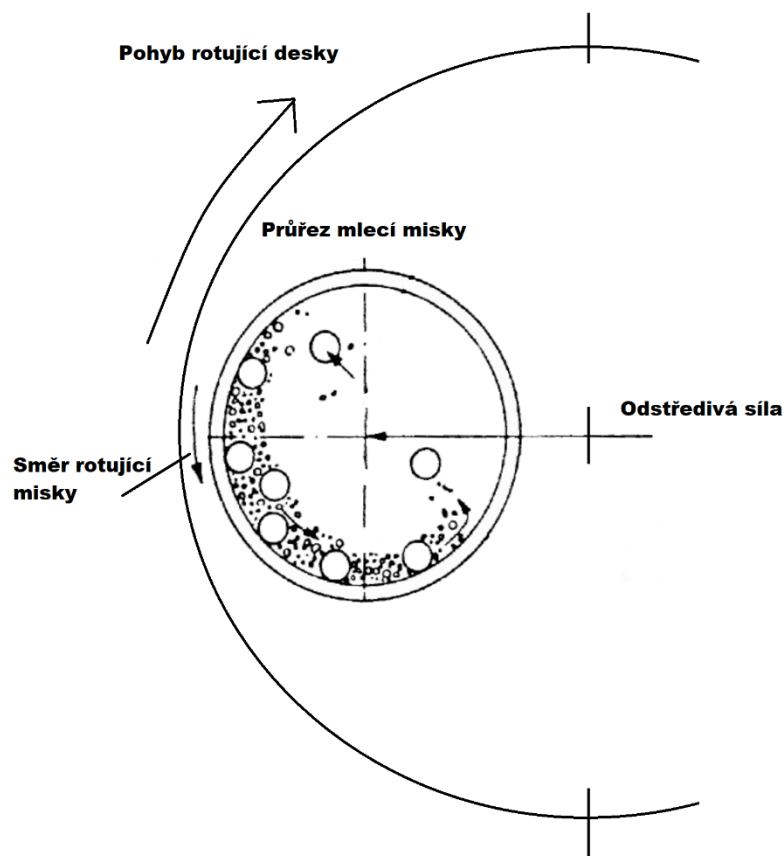
V této bakalářské práci byl použit planetový kuličkový mlýnek od firmy Fritsch, viz Obrázek 2.11. Přístroj je zkonstruován se zdvojenou ochranou proti úniku částic z pracovního prostoru (mlecí misky). První ochranou je uzavíratelný pracovní válec a druhou ochranou je segmentový kryt pracovního prostoru nad pracovním válcem [21].



Obrázek 2.11: Planetový kuličkový mlýnek [21]



Obrázek 2.12: Obecný princip rotace misek v planetovém mlýnku [22]



Obrázek 2.13: Schéma vnitřního prostoru mlecí misky

2.4 Zdravotní rizika nanočástic a mikročástic

Zdravotní rizika nanočástic spočívají především v jejich velikosti. Tyto částice jsou natolik malé, že mohou pronikat hmotou a buněčnými stěnami. Největší riziko je vnímáno v tom, že není odzkoušené, jak budou částice reagovat na horní a dolní cesty dýchací, kde hrozí, že mohou ovlivňovat vlastnosti plicních sklípků a buněčných činností, tak jak se to historicky ověřilo při použití azbestových vláken.

Kompaktní azbestový materiál není pro uživatele, žádným velkým rizikem, ale když dojde k jeho rozkladu, začnou velmi malá vlákna azbestu působit na tkáň plic a vedou k rakovinnému bujení.

Azbest z hlediska materiálového složení není karcinogenní, ale ze strukturního hlediska je pro lidský či jiný organismus velice nebezpečný. K rakovinnému bujení či jiným nemocem dochází tehdy, když se vlákno azbestu usadí v plicní tkáni. Přírozená

obranná vlastnost našeho těla je vlákno azbestu rozložit a vstřebat. Pomocí obranných mechanismů jako jsou makrofágy⁴, lyzozomální enzymy⁵ a cytokiny⁶.

Podobná rizika mají veškeré malé částice, které se do lidského těla dostávají a nedochází u nich k přirozenému rozpadu. Proto bychom měli k tomuto problému přistupovat mimořádně zodpovědně. Člověk během celého dne nadýchá cca 20 m³ vzduchu. Obvyklé znečištění vzduchu bývá 20 – 30 µg/m³. Množství vdechnutých částic prachu apod. je tedy 0,6 – 0,9 mg/den. Takto je znečištěný běžný vzduch v obydlích, škole apod. nikoliv v laboratořích či provozech. Částičky větší než 5 nm se ve člověku ukládají, konkrétně v plicních sklípcích. Paradoxně je odstranění malých částic pomalejší než odstranění částic větších. Mnoho drobných částic se z plicních sklípků přemísťuje do lymfatických uzlin a také do krve. Počet atomů na povrchu těchto drobných částic je řádově vyšší než počet atomů uvnitř. Díky této velké měrné ploše mají tyto drobné částičky větší oxidační způsobilost, tím jsou pro člověka nebezpečné. Podporují záněty apod. Ač se dnes ví o vlastnostech atomů mnoho, tak se o jejich seskupení o velikostech nanočástic ví velice málo [26].

2.5 Test dobré shody

Test dobré shody je prováděn v této BP z důvodu porovnání dat ve stejných třídách. Díky tomuto testování můžeme zjistit, zda jsou porovnávaná data srovnatelná či rozdílná a do jaké míry jsou rozdílná. Základní vzorec testu dobré shody spočívá v následujících základních veličinách. Jednou z nich je absolutní četnost značící se ve vzorci O_i , která se porovnává s druhou veličinou, a to očekávanou absolutní četností, která se značí E_i . Pomocí testu dobré shody se počítá tzv. chí kvadrát značící se χ^2 . Pokud je chí kvadrát větší než 50, tak se tato měření označují jako nesrovnatelné [27].

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad (5)$$

O_i – absolutní četnost [%]

E_i – očekávaná absolutní četnost [%]

χ^2 – Chí kvadrát

⁴ Makrofágy – buňky pohlcující cizorodé částice [23]

⁵ lyzozomální enzymy – jsou enzymy, které slouží k rozkladu organických látek [24]

⁶ cytokiny – jsou malé signální proteiny, které se účastní při odpovědi imunitního systému [25]

3 Experimentální část

V experimentální části budou popsány dvě odlišné metody měření částic, určených k užití v nanokompozitech. Tyto měřicí metody jsou odlišné zejména svou přesností a také časovou náročností, celkově i druhem konečných výsledků, což může být faktor ovlivňující výběr vhodných částic do nanokompozitů.

Při výběru nanočástic a mikročástic do nanokompozitů má rozhodující vliv především jejich tvar, objem a rozměry. Proto je důležité mít tyto faktory řádně naměřené a identifikované.

K měření částic byla použita dvě zařízení se dvěma principy měřících metod. Tyto přístroje byly využity v laboratořích TUL v rámci Fakulty textilní.

Výsledky měření jsou hodnoceny ekvivalentním průměrem hodnot naměřených jak v dynamickém rozptylu světla, tak v obrazové analýze. Důvodem je jednoznačnější možnost porovnání výsledků.

3.1 Popis použitých materiálů

Následující tabulka 1 znázorňuje přehled materiálů použitých při měření a jejich stručný popis.

Tabulka 1: Přehled měřených vzorků

Vzorek	Český název	Tvar částic	Výrobce
Carbiso Milled	Carbiso sekané	Dlouhé válečkovité částice	ELG Carbon Fiber (Velká Británie)
Carbiso Milled	Mleté Carbiso	Krátké válečkovité částice	ELG Carbon Fiber (Velká Británie)
ACP-Activated carbon particles	Karbonizovaný polyakrylonitril	Částičky s ostrými hranami	KMI FT TUL (Česká republika)

3.1.1 Carbiso sekané

Carbiso Fibre je obchodní název pro recyklovaná uhlíková vlákna vyrobená firmou ELG Carbon Fibre, která sídlí ve Velké Británii.

Vzorek je ve formě krátkých kusů uhlíkových vláken a je černé barvy. Proces vzniku uhlíkových vláken je detailněji popsán v kapitole 2.2.1.1. Technologie výroby takto krátkých kusů je odsekávání z uhlíkového filamentu. Složení uhlíkových vláken

zn. Carbisio je z 99 % uhlík, značí se v periodické tabulce prvků C. Uhlík má molární hmotnost 12,01 g/mol.

Tato sekaná vlákna byla zakoupena již hotová od firmy ELG Carbon Fibre, která garantuje následující hodnoty. Bližší specifikaci materiálu od výrobce můžeme vidět v tabulce 2 [28]:

Tabulka 2: Specifikace Carbisa [29]

Charakteristika částic	Hodnoty	Jednotky
Průměr vláken	7	[μm]
Hustota vláken	1800	[kg/m^3]
Délka vláken	6–12	[mm]
Balení	15	[kg]
Pevnost v tahu	4150	[MPa]
Modul pružnosti v tahu	230–255	[GPa]

3.1.2 Mleté Carbisio

Carbisio Milled Fibre je obchodní název pro recyklovaná mletá uhlíková vlákna, která jsou vyrobená firmou ELG Carbon Fibre ze sekaných uhlíkových vláken Carbisio, viz kapitolu 3.1.1. Vzorek je ve formě nano a mikro částic. Tyto částice se využívají v nano kompozitech. Jedna z jejich výhod je elektrická a tepelná vodivost, která se v odvětví nano kompozitů může využít. Tato mletá vlákna byla zakoupena již jako hotová od firmy ELG Carbon Fibre, která garantuje následující hodnoty. Bližší detaily materiálu můžeme vidět v tabulce 3 [29]:

Tabulka 3: Specifikace mletého Carbisa [30]

Charakteristika částic	Hodnoty	Jednotky
Obsah čistých uhlíkových vláken	>95	[%]
Obsah ostatních vláken	<5	[%]
Délka vláken	100	[μm]
Objemová hustota	400	[g/l]
Balení	17,5	[kg]
Pevnost v tahu	3470	[MPa]
Modul pružnosti v tahu	246	[GPa]
Hustota vláken	1800	[kg/m^3]

3.1.3 ACP

Activade carbon Particles – ACP (Karbonizovaný polyakrylonitril) byl vyroben na TUL z vlákenného polyakrylonitrilového odpadu, který dodala firma Grund Industries (Česká republika) ve formě krátkých vláken. Tato vlákna vznikla při mechanickém zpracování rohoží. Výsledný materiál ACP vznikl díky přesně definované dvoufázové karbonizaci. Dále se tato vlákna mlela opět dle přesně definovaných podmínek. Tento produkt má porézní strukturu, která má velký měrný povrch. Povrch vnitřních pórů může dosahovat mezi 500 – 2000 m^2/g . Chemickou strukturu aktivních látek uhlíkových částic lze definovat jako surovou formu grafitu s nahodilou amorfní strukturou, která je vysoce porézní. Póry jsou o velikostech od molekulárních rozměrů až po dutiny o velikostech mikrometrů. Hlavní vlastnost je adsorpční schopnost, při které dochází k přilnutí molekul vody či vzduchu k povrchu pevné látky. ACP má měrný vnitřní povrch 500–2000 m^2/g , což se vysloveně nabízí k adsorpci⁷. Bližší informace o materiálu lze vidět v tabulce 4.

⁷ Adsorpce-shromažďování plynných látek či rozpuštěných látek na jiném materiálu [30]

Možné využití materiálu ACP [31]:

- Jako adsorpční prvek ve vodě odstraňující zápach, chutě a mikro částice obsažené ve vodě např. pesticidy.
- Používáno také pro dechloraci a deozonaci.
- Použití také jako plnivo do výsledných nanokompozitů

Tabulka 4: Specifikace ACP [35]

Charakteristika částic	Hodnoty	Jednotky
Velikost částic	521	[nm]
Elektrická vodivost	21,78	[S]
Specifický povrch	432	[m ² /g]

3.2 Popis mletí

Proces mletí byl prováděn pomocí planetového kuličkového nanomlýnku značky Fritsch (viz kapitulu 2.3). Následující tabulka 5 ukazuje časy mletí a dobu technologických přestávek mezi procesy mletí u jednotlivých materiálů. Veškeré procesy mletí byly provedeny pomocí planetového kuličkového nanomlýnku zn. Fritsch, viz kapitolu 2.3.

Tabulka 5: Časy procesu mletí a technologických přestávek

Materiál	Čas mletí [min]	Doba technologické přestávky mezi procesy mletí [min]
1x mleté Carbiso	Výrobce neuvádí	
2x mleté Carbiso	3	—
3x mleté Carbiso	2 x 3	Cca 10
4x mleté Carbiso	6 + 3	Cca 10
5x mleté Carbiso	6 + 6	Cca 40

3.3 Metody měření

3.3.1 Dynamický rozptyl světla

Měření na základě dynamického rozptylu světla bylo provedeno pomocí přístroje HORIBA LA-920 jak lze vidět na obrázku 3.1, na Fakultě textilní TUL.

Po spuštění přístroje HORIBA LA-920 bylo měření provedeno v následujících krocích.

- a) Zapnutí počítače a náležitého softwaru.
- b) Zapnutí přístroje Horiba LA-920.
- c) Zavedení hadice vyústující z měřicí komory do odpadu.
- d) Pročištění měřicí nádoby u přístroje pomocí čisté destilované vody.
- e) Převedení potřebného množství destilované vody pro měření do nálevky.
- f) Kalibrace přístroje.
- g) Nasypání zkoumaného vzorku pomocí laboratorní lžičky do nálevky u přístroje.
- h) Spuštění automatického rozmíchání vzorku pomocí vestavěného míchadla.
- i) Dispergace případných shluků pomocí ultrazvuku po dobu cca 2 x 30 s.
- j) Spuštění samotného procesu měření, při kterém dojde k prosvěcování částic laserem.
- k) Vygenerování výsledků z měření ve formě grafu a statisticky významných hodnot. Z jednoho měření vzniklo 85 statisticky významných hodnot.
- l) Vyčištění přístroje pro další měření, tj. prolití přístroje dostatečným množstvím destilované vody skrze nálevku.



Obrázek 3.1: Horiba LA-920 se stolním počítačem

3.3.2 Obrazová analýza

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu byly vyfoceny v laboratoři KMI Fakulty textilní na TUL. Pro tyto snímky bylo použito urychlovací napětí o intenzitě 30 kV v různých rozlišeních a zvětšeních.

Postup zpracování výsledků ze SEM se provádělo pomocí softwaru NIS-Elements.

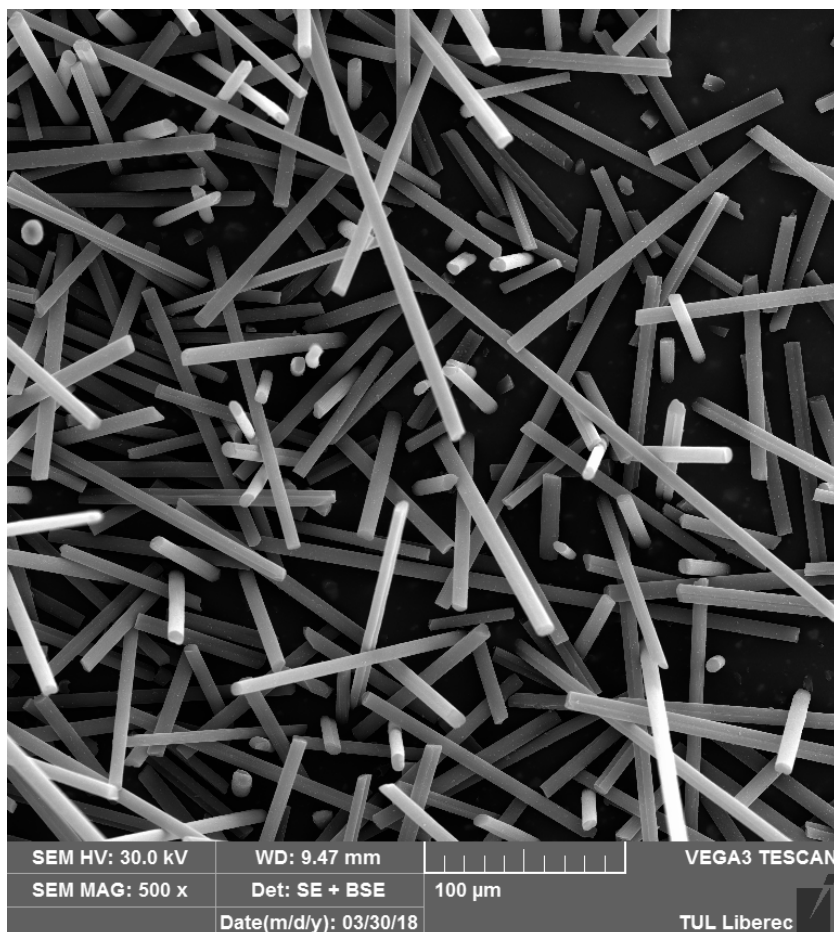
Popis měření pomocí softwaru NIS-Elements je popsán následujícími kroky.

- a) Zapnutí PC a otevření programu NIS-Elements.
- b) Kalibrace měřítka v programu na základě měřítka na snímku ze SEM.
- c) Kontrola měřítka dle funkce vzdálenost.
- d) Zvolení funkce Area.
- e) Zvolení hodnot – obvod, obsah a ekvivalentní průměr
- f) Obkreslování částic – postup od větších částic po menší.
- g) Vygenerování výsledků z označených částic.
- h) Exportování dat do excelu a uložení.
- i) Statistické zpracování naměřených dat.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Carbiso-sekané

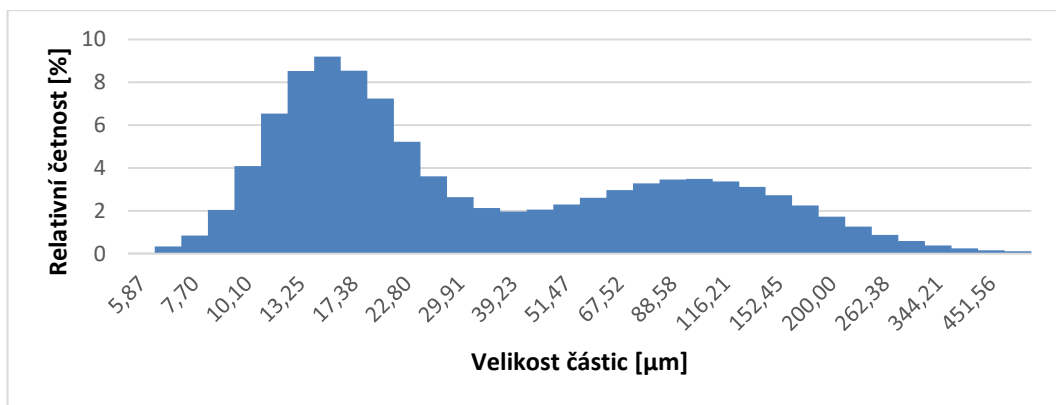
Na obrázku 4.1 je snímek částic prvního zkoumaného vzorku sekaného Carbisa. Tyto částice jsou dlouhé a mají válcovitý tvar, což výrazně ovlivňuje výsledky měření.



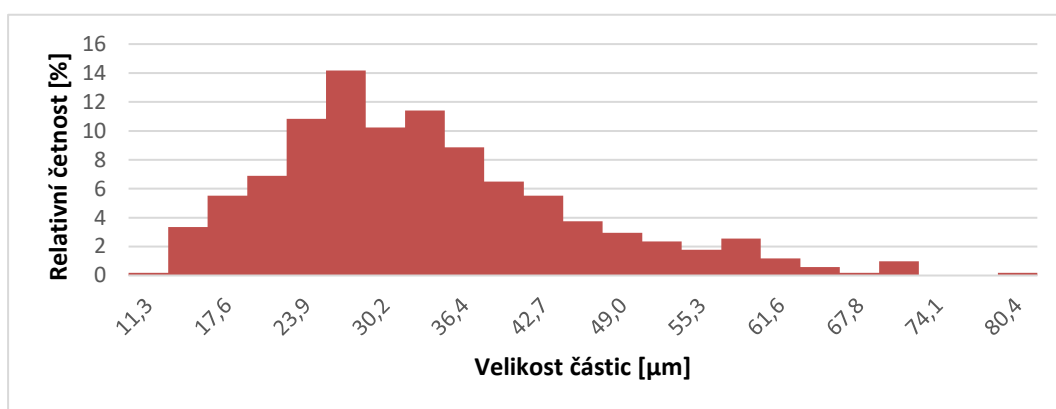
Obrázek 4.1: Snímek vzorku Carbiso sekané 500x zvětšeno

Obrázek 4.2 znázorňuje výsledky měření průměru částic metodou dynamického rozptylu světla. Ukazuje se, že nejčastější ekvivalentní průměr částic se pohybuje v rozmezí 13,25 – 22,8 μm (průměrná hodnota 18,03 μm).

Následující obrázek 4.3 ukazuje výsledky naměřené metodou obrazové analýzy. Podle této metody jsou nejčastějším ekvivalentním průměrem hodnoty v rozmezí 23,9 – 36,4 μm (průměrná hodnota 30,15 μm). Porovnání výsledků obou metod měření ukazuje obrázek 4.4. Porovnání statistických výsledků lze vidět v tabulce 6. χ^2 je pro sekané Carbiso 1596,12, což je vysoko nad hranicí pro srovnatelnost dat.

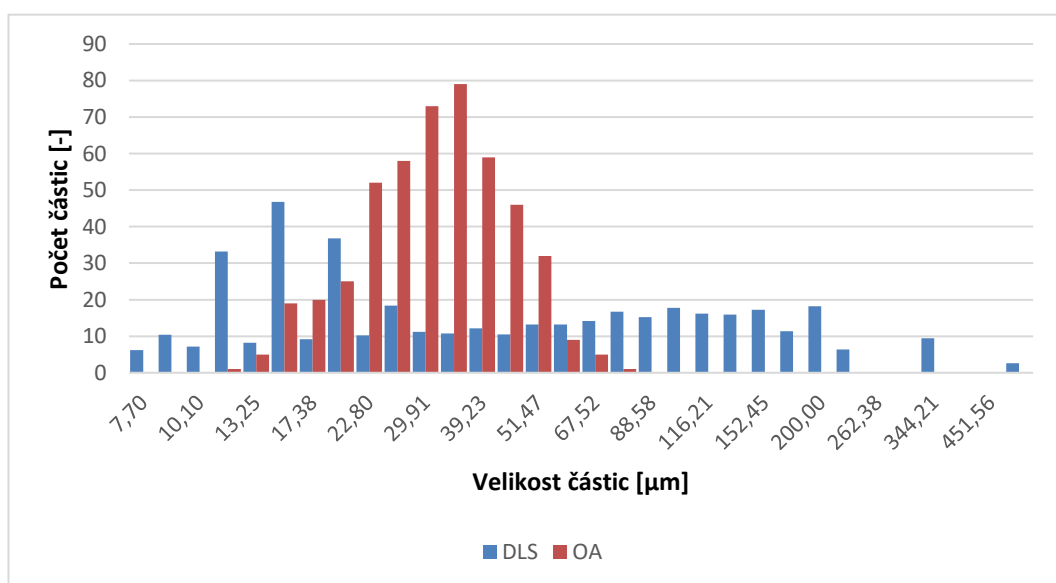


Obrázek 4.2: Graf výsledků měření vzorku Carbiso sekané z DLS



Obrázek 4.3: Graf výsledků měření vzorku Carbiso sekané z obrazové analýzy

Data z DLS a OA se řadí na základě testu normality mezi normální, viz Q-Q grafy v příloze 1 a 2.



Obrázek 4.4: Test dobré shody vzorku Carbiso sekané metodami DLS a OA

Tabulka 6: Statistické výpočty z měření vzorku Carbiso sekané pomocí DLS a OA

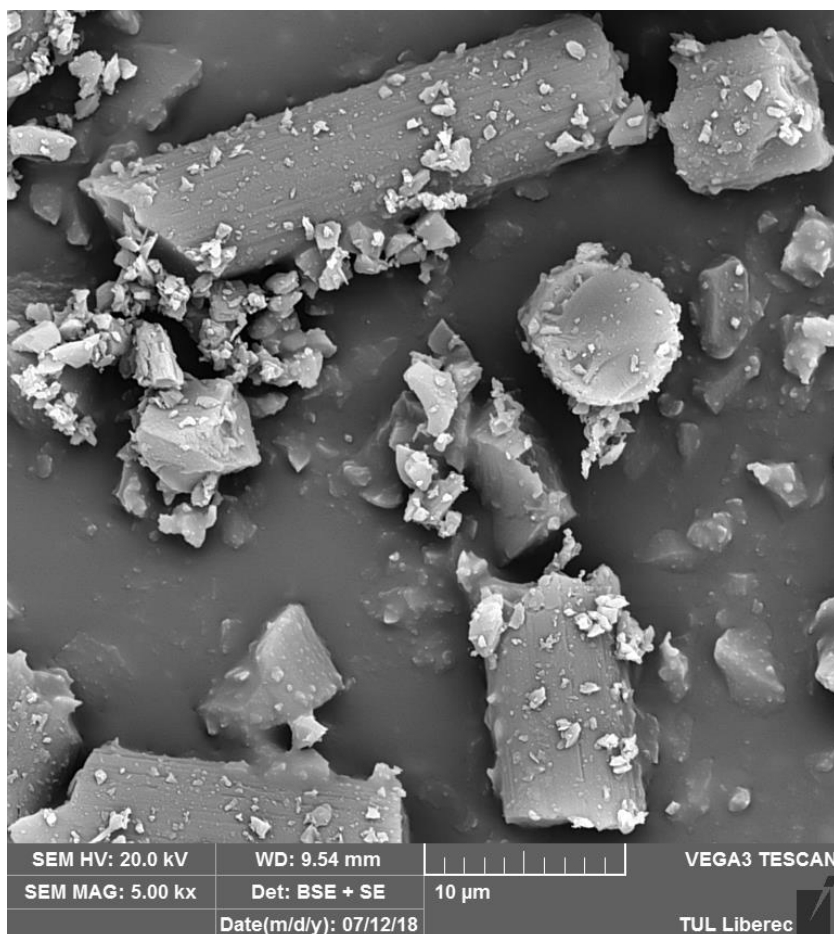
	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	52,6	62,5	118,7	(40,35; 64,85)
OA	31,8	12,0	37,8	(30,77; 32,87)

Uvedené výsledky měření ekvivalentního průměru částic sekaného Carbisa vykazují výrazné rozdíly; difference je přibližně 20 μm . Lze říci, že obrazová analýza je v tomto případě přesnější, protože zohledňuje průměr tvaru původní částice.

Naproti tomu výsledky z dynamického rozptylu světla mohly být právě kvůli tvaru částice výrazně zkresleny. Tato metoda totiž vychází z toho, že všechny částice jsou kulovitého tvaru, přičemž platí, že čím větší částice, tím menší frekvence pohybu. V případě sekaného Carbisa však nejde o kulovité částice, ale o válečkovité, jak je vidět na obrázku 4.1. Jeho částice vydají díky své délce méně signálů, které daný přístroj zaznamená a vyhodnotí jako nižší frekvenci pohybu částic. Z tohoto důvodu jsou částice následně zhodnoceny jako veliké, a proto jsou tedy výsledky měření tak odchylné od výsledků z obrazové analýzy. Na základě uvedených výsledků můžeme říci, že nejvyšší frekvence pohybu mají malé částice kulovitého tvaru.

4.2 1x mleté Carbiso

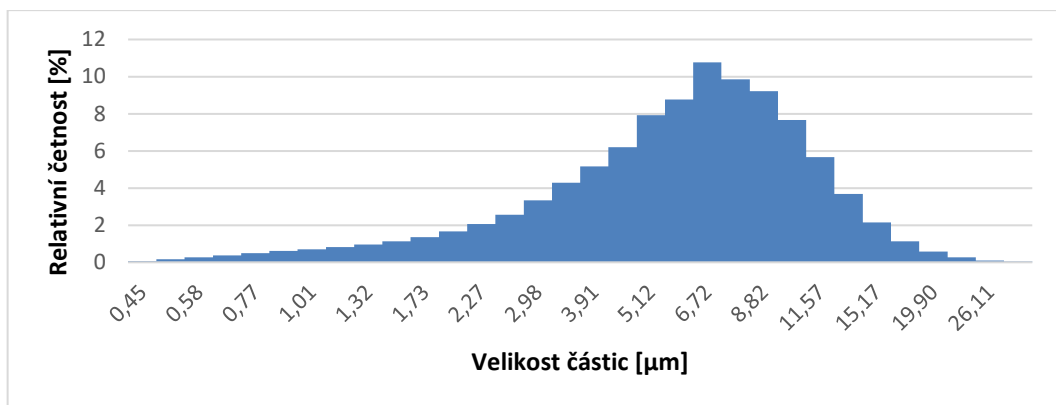
Na obrázku 4.5 vidíme snímek dalšího měřeného vzorku, tedy 1x mletého Carbisa. Částice 1x mletého Carbisa jsou zde o velice rozdílných velikostech, které vznikly díky částečnému namletí. Můžeme zde vidět jak krátké kusy uhlíkových vláken, tak rozemleté částice.



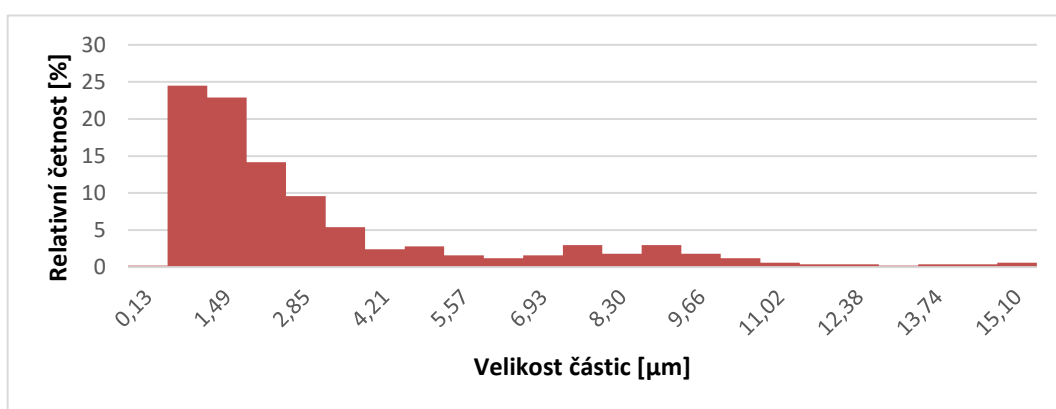
Obrázek 4.5: Snímek vzorku 1x mleté Carbiso 5000x zvětšeno

Obrázek 4.6 znázorňuje výsledky měření ekvivalentního průměru částic 1x mletého Carbisa metodou DLS. Výsledky ukazují, že částice mají nejčastější ekvivalentní průměr mezi 5,12 až 11,57 μm (průměrná hodnota 8,35 μm).

Obrázek 4.7 znázorňuje výsledky měření téhož vzorku obrazovou analýzou. Zde vidíme, že nejčastější ekvivalentní průměr částic je mezi 0,82 – 2,17 μm (průměrná hodnota 0,66 μm). Porovnání statistických výsledků mezi dvěma metodami DLS a OA můžeme vidět v tabulce 7.

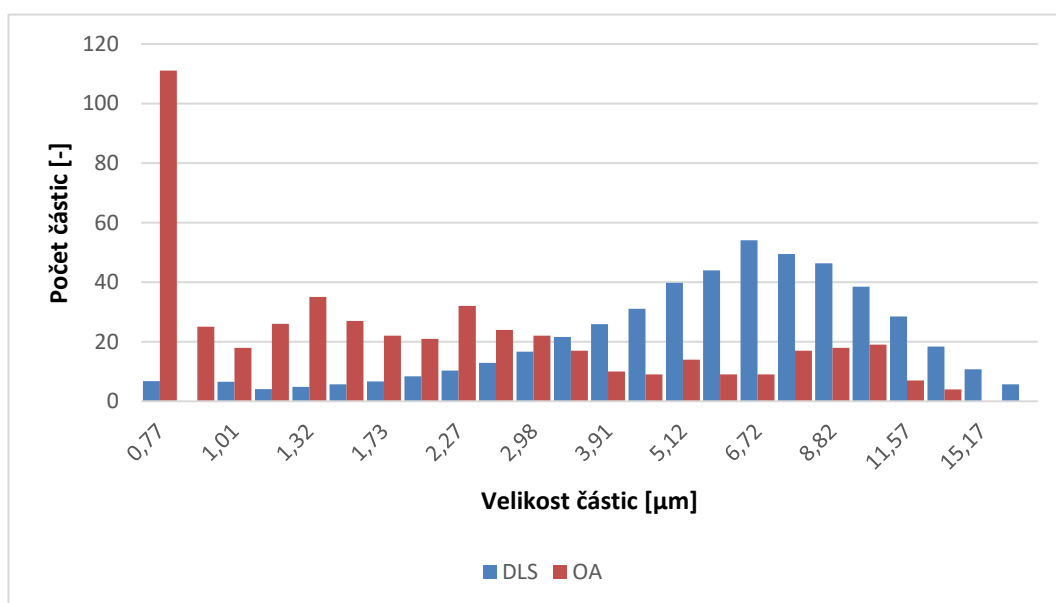


Obrázek 4.6: Graf výsledků měření vzorku 1x mleté Carbiso z DLS



Obrázek 4.7: Graf výsledků měření vzorku 1x mleté Carbiso z OA

Data z DLS a OA, viz obrázek 4.6 a obrázek 4.7, jsou otestována pomocí testu normality a znázorněny pomocí Q-Q grafů, viz příloha 3 a 4.



Obrázek 4.8: Graf testu dobré shody vzorku 1x mleté Carbiso metodami DLS a OA

Porovnání výsledků obou metod měření znázorňuje obrázek 4.8, kde můžeme vidět modus u OA, který přesahuje hranici 110 naměřených částic. Ve srovnání s naměřenými počty částic u metody DLS je to řádově větší. Je to dáno odlišnou rozlišovací schopností u velikostí částic. Metoda DLS je oproti údajům od výrobce schopna zaznamenat nejmenší částice 1x mletého Carbisa až od 0,45 μ m, kde se nachází 0,12 % naměřených dat z této metody. Zatímco u metody OA je to už od velikosti 0,13 μ m. Mezi těmito velikostmi je rozdíl rovných 9 % naměřených dat, což dělá veliký rozdíl v přiloženém grafu. Ačkoliv tedy výrobce uvádí, že přístroj Horiba La-920 je schopen změřit data od několika nanometrů, tak v našem měření vzorků tato citlivost nebyla prokázána.

Tabulka 7: Statistické výpočty z měření vzorku 1xmleté Carbiso pomocí DLS a OA

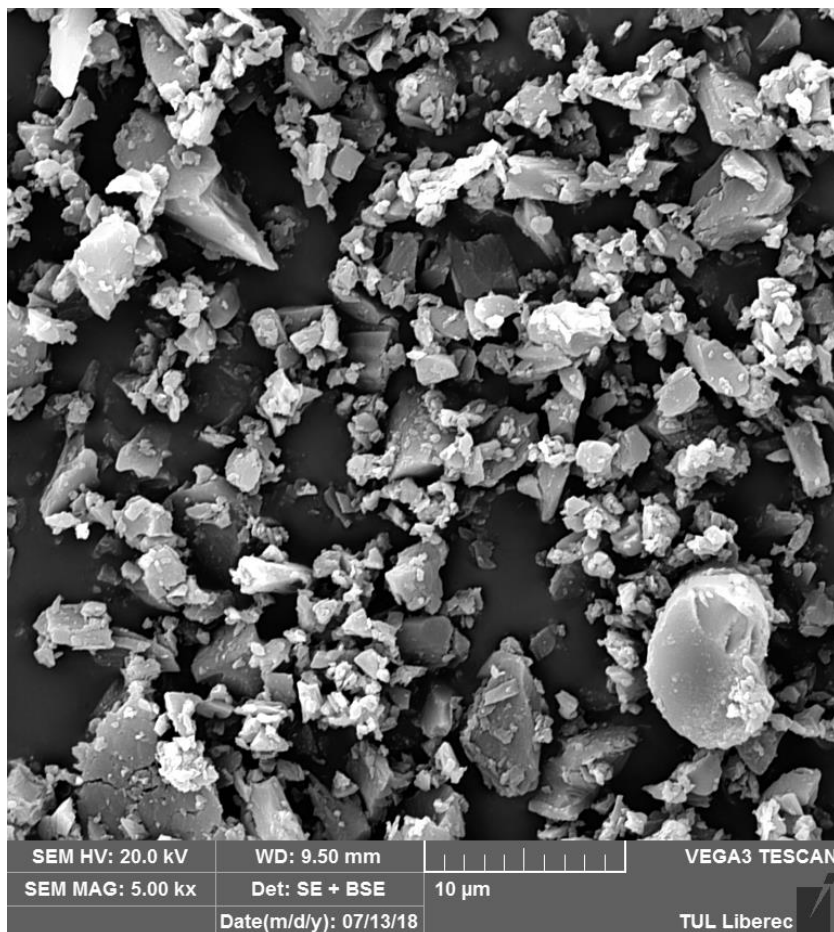
	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	6,4	3,3	50,6	(5,73; 7,01)
OA	2,8	3,0	106,7	(2,56; 3,09)

V případě 1x mletého Carbisa jsou rozdíly mezi výsledky získanými danými metodami poměrně významné, ve střední hodnotě jde o rozdíl 3,6 μ m. Stejně jako u předchozího případu Carbisa se jeví i zde obrazová analýza jako přesnější, protože z grafu lze pozorovat rozrůzněnost četností v závislosti na velikostech namletých částic. Významnou roli při tom mohla hrát měřící osoba a její zaměření na vybrané konkrétní částice. Toto by šlo vyloučit, kdyby bylo možné vytvořit makro pro měření. To je možné pro kontrastní obrazy, které lze prahovat, což kontrast u snímků ze SEM neumožňoval.

Lze říci, že četnost u DLS se od určité hodnoty průměru postupně snižuje, což neodpovídá výsledkům obrazové analýzy. Zároveň se zdá jako zkreslená i největší naměřená hodnota průměru. Důvodem rozdílnosti výsledků získaných touto metodou může být opět nepravidelnost tvarů namletých částic (viz kap. 4.1 Carbiso – sekané), ale i možnost, že v použité části vzorku se nacházelo více větších (tedy pouze částečně namletých) částic v porovnání se vzorkem použitým pro obrazovou analýzu.

4.3 2x mleté Carbis

Na obrázku 4.9 vidíme snímek vzorku 2x mleté Cariso, které bylo mleto po dobu 3 minut při 820 ot. /min. Ve srovnání s mletým Carbisem (viz kapitolu 4.2) jsou zde částice mnohem menší a ostřejší. Zbývají zde ale vyčnívající kusy, které svou velikostí značně vychylují.

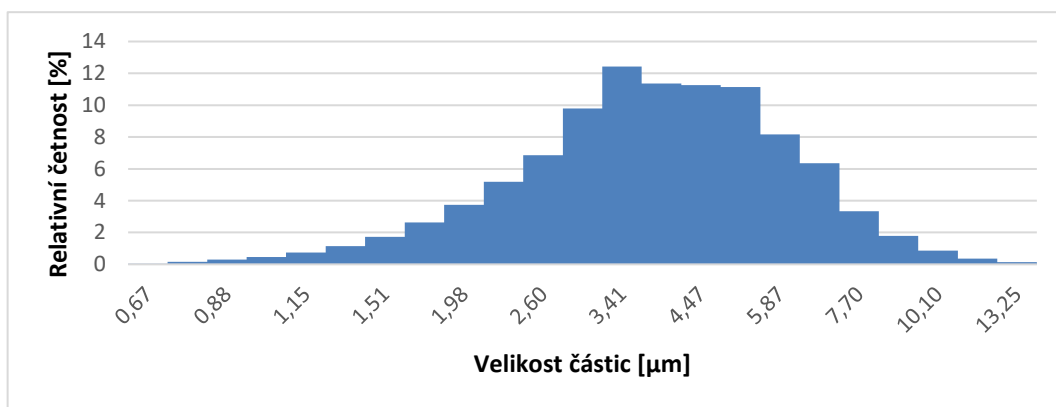


Obrázek 4.9: Snímek vzorku Carbis 2xmleté 5000x zvětšeno

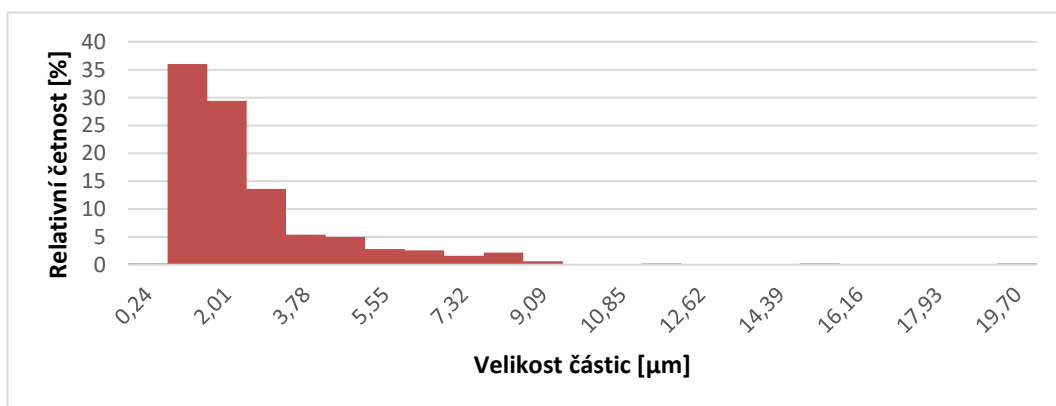
Díky obrázku 4.10, který znázorňuje výsledky z měření pomocí dynamického rozptylu světla, můžeme vidět, že mezi třídou o velikosti částic 3,2 – 6,00 µm (průměrná hodnota 4,6 µm) je největší četnost dat.

Na obrázku 4.11, který znázorňuje výsledky měření pomocí obrazové analýzy, lze vidět, že naměřená data nejsou až tak rozdílná. Nejčetnější velikosti částic jsou mezi 1,0 – 2,0 µm (průměrná hodnota 1,5 µm). Díky obrázku 4.12 můžeme vidět porovnání dat mezi oběma metodami měření. Počáteční modus u OA je způsoben odlišnou rozlišovací schopností celého měření oproti metodě DLS. Díky metodě DLS se měřila data až od velikosti 0,67 µm. Po tuto velikost včetně ní dává množství naměřených dat 0,15 % z celkového množství dat. Naproti tomu se díky metodě OA změřila data daleko

menší, a to už od hodnot o velikosti 0,24 μm . Metoda OA naměřila od 0,24 po 0,67 μm 53 dat. Toto množství je 10,6 % z naměřeného množství dat OA. Rozdíl mezi procentuálními daty je tedy 10,48 %, které se výrazně projeví v prvotním vrcholu, viz obrázek 4.12. χ^2 je mezi těmito daty je 4229,2, což je vysoko nad hranicí pro porovnávání dat ze stejného vzorku.

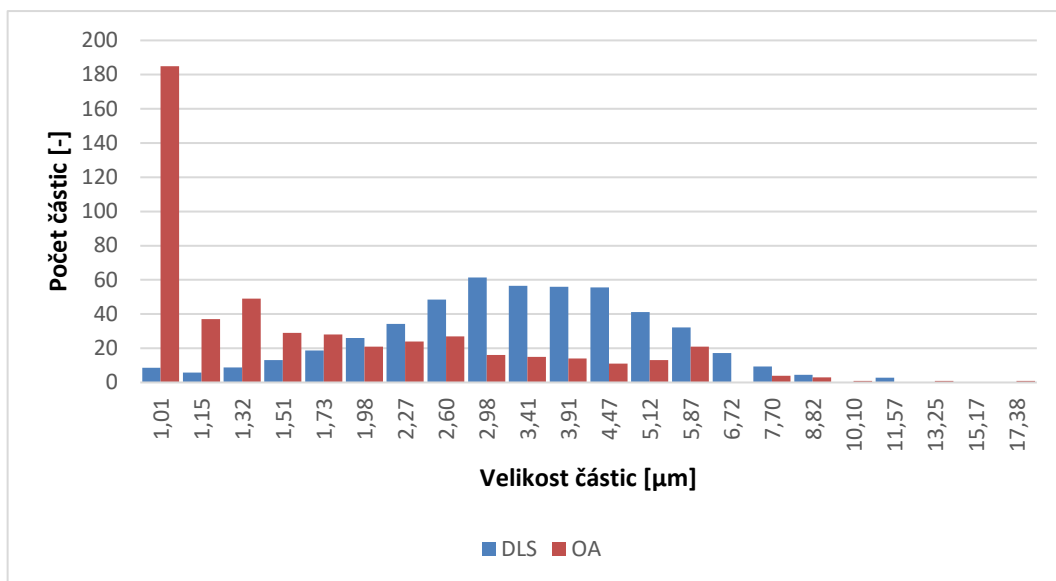


Obrázek 4.10: Graf výsledků měření vzorku 2xmleté Carbiso mleté z DLS



Obrázek 4.11 Graf výsledků měření vzorku 2xmleté Carbiso mleté z OA

V příloze 5 a 6 můžeme vidět testy normality ukázané pomocí Q-Q grafů, kde jde vidět, že se data (viz obrázek 4.10 a obrázek 4.11) řadí do normálního rozdělení.



Obrázek 4.12: Graf testu dobré shody vzorku 2xmleté Carbiso metodami DLS a OA

V tabulce 8 můžeme vidět statistické výpočty z obou metod jak DLS, tak i OA.

Tabulka 8: Statistické výpočty z měření vzorku 2xmleté Carbiso pomocí DLS a OA

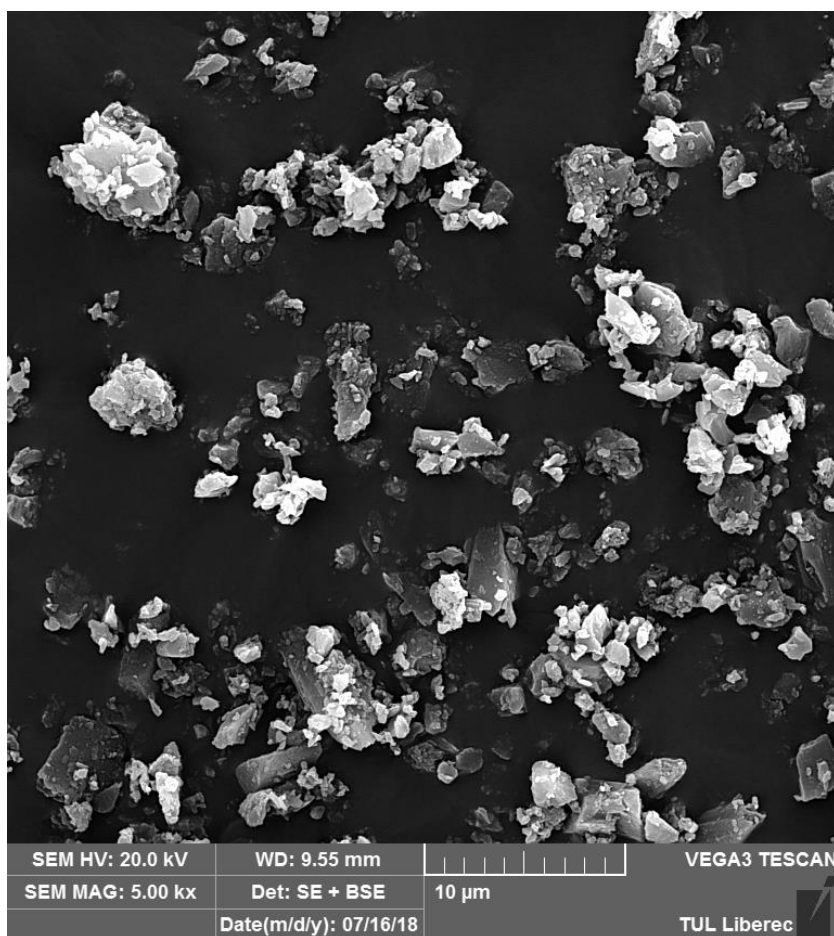
	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	3,9	1,7	44,0	(3,72; 4,07)
OA	2,2	2,0	94,2	(1,97; 2,33)

Výsledky z měření vzorku dokládají, že se tvary částic 2x mletého Carbisa při postupném mletí přiblížily pravidelnému tvaru připomínající tvar zrna, a to dává měření o použitých principech DLS a OA méně výrazné rozdíly, než jak to jde vidět u vzorku Carbiso-sekané, viz kapitola 4.1.

4.4 3x mleté Carbiso

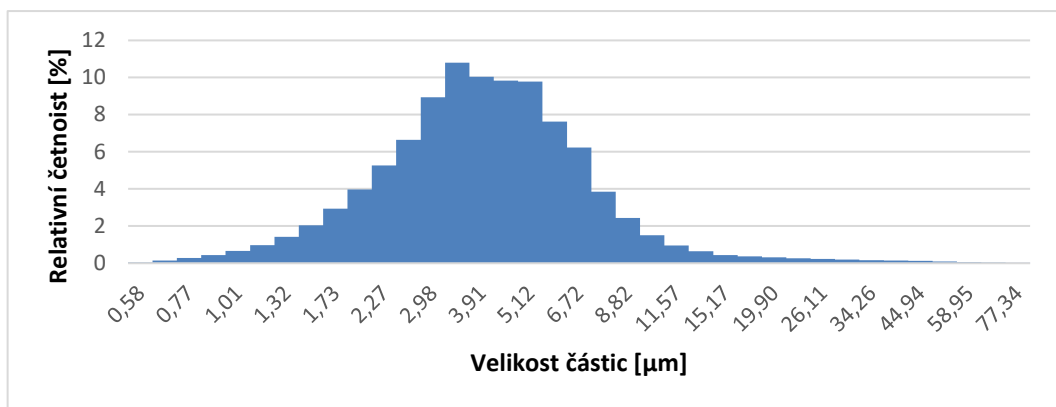
Na obrázku 4.13 můžeme spatřit snímek vzorku 3x mleté Carbiso ze SEM, které bylo mleto pomocí planetového kuličkového nanomlýnku po dobu 6 min při otáčkách 820 ot/min. Při mletí těchto částic se musela udělat po prvním tříminutovém mlecím procesu technologická přestávka, a to z důvodu zahřívání částic. Přestávka trvala cca 10 min, poté se uskutečnilo druhé tříminutové mletí. Toto zahřívání vzniká kvůli kinetické energii mlecích kuliček uvnitř mlecí misky.

Částice na obrázku 4.13 jsou buďto osamocené, nebo ve shlucích.

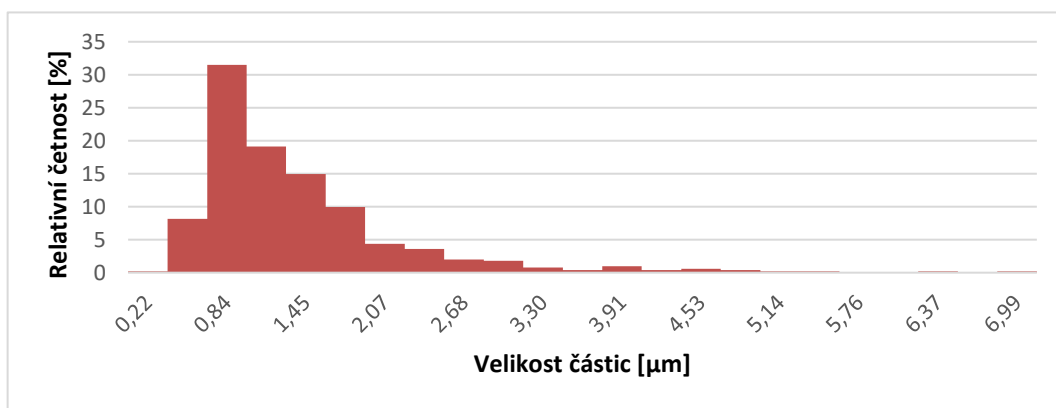


Obrázek 4.13: Snímek vzorku 3xmleté Carbiso 5000x zvětšeno

Obrázek 4.14 ukazuje výsledky měření vzorku metodou dynamického rozptylu světla, kde jde vidět, že nečetnější množství dat je mezi 2,98 – 6,72 µm (průměrná hodnota 4,85 µm). Zatímco u OA, viz obrázek 4.15, jde vidět, že nejčetnější hodnoty jsou v rozmezí 0,84 – 1,14 µm (průměrná hodnota 0,99 µm). V tabulce 9 můžeme vidět porovnání jednotlivých výsledků z obou metod.

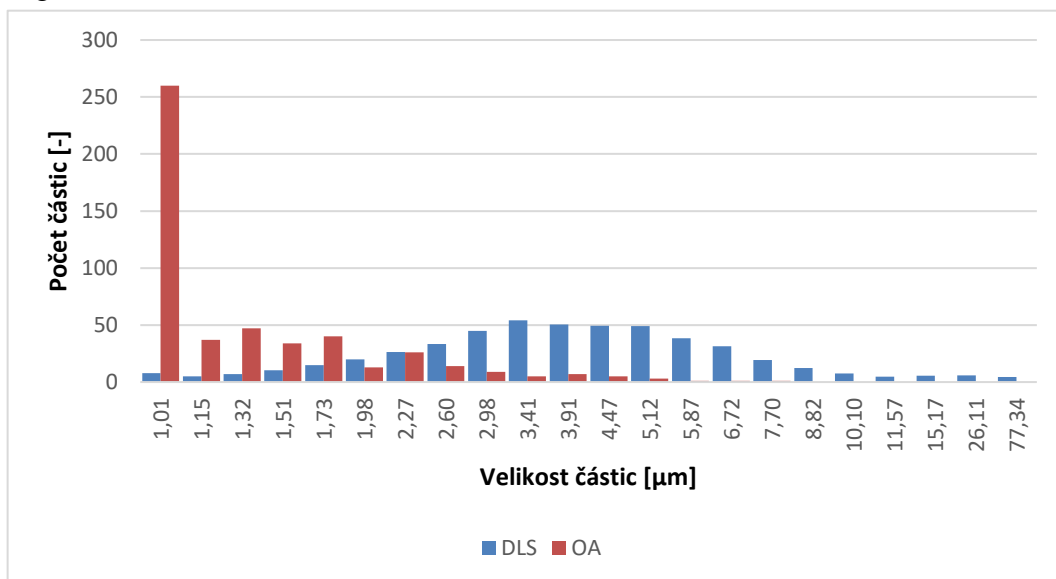


Obrázek 4.14: Graf výsledků měření vzorku 3xmleté Carbiso z DLS



Obrázek 4.15: Graf výsledků měření vzorku 3xmleté Carbiso z OA

Test normality nalezneme v příloze pod přílohou 7 a 8. Tento test je znázorněn pomocí Q-Q grafu.



Obrázek 4.16: Graf testu dobré shody měření vzorku 3xmleté Carbiso metodami DLS a OA

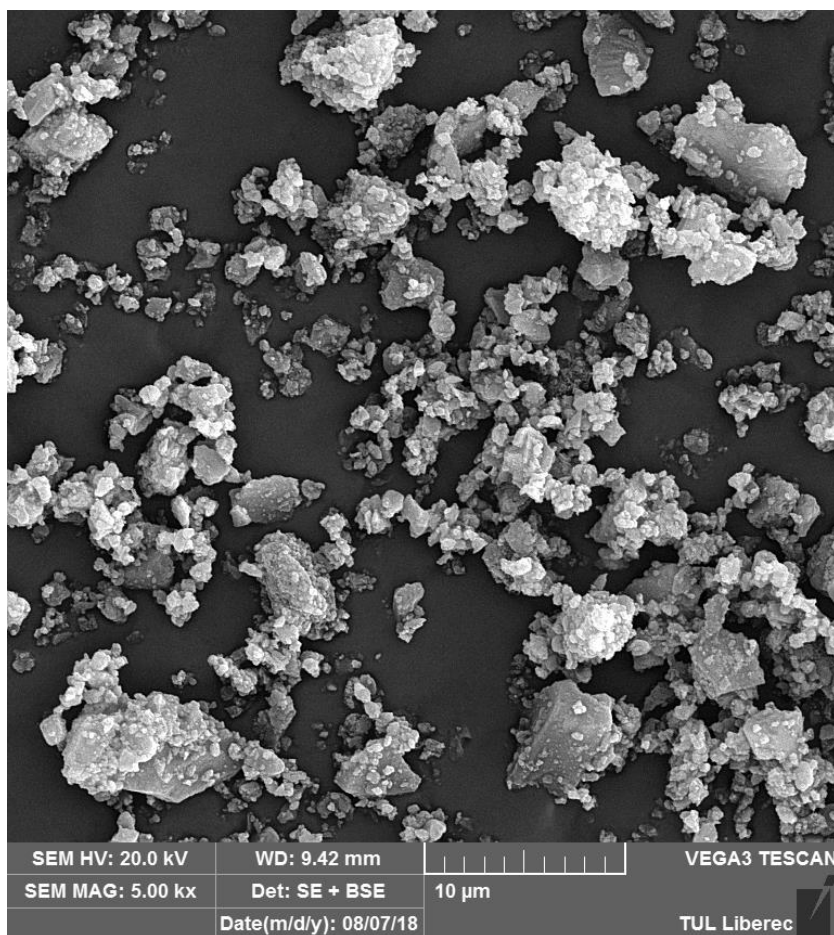
Tabulka 9: Statistické výpočty z měření vzorku 3xmleté Carbiso pomocí DLS a OA

	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	4,6	3,2	60,9	(3,93; 5,17)
OA	1,2	0,9	69,4	(1,17; 1,32)

Díky obrázku 4.16 můžeme vidět opět modus u metody OA, který vznikl obdobně jako u předchozího vzorku Carbiso. U 3x mletého Carbisa začal přístroj DLS zachycovat částice až od velikosti 0,67 μm. Tato velikost je v procentuálním množství zastoupena 0,15 % dat z celkového množství naměřených dat metodou DLS. Oproti tomu metoda OA začala snímat data už od velikosti 0,22 μm. Tato metoda zachytila mezi velikostmi 0,22 – 0,67 μm množství 109 dat, což tvoří 21,7 % z celkového množství. Mezi těmito metodami je tedy rozdíl 21,55 %. χ^2 je zde opět vysoký, a to 8908,52, což udává naprostou odlišnost měřených dat.

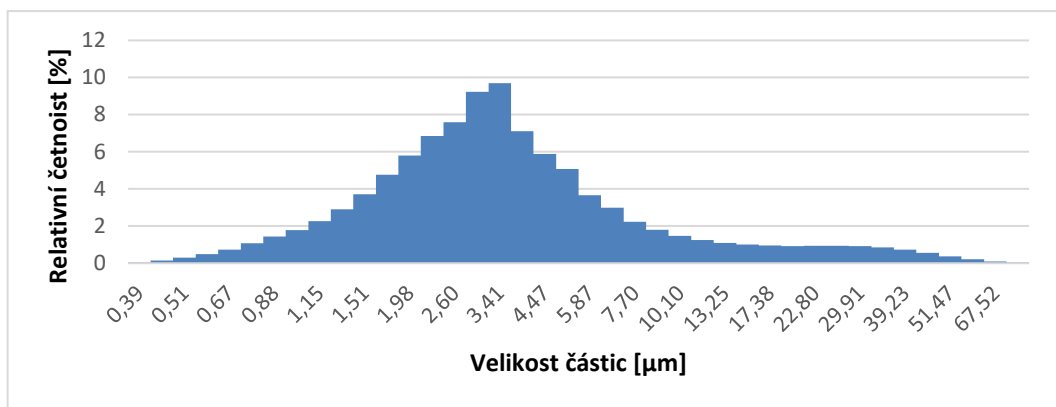
4.5 4x mleté Carbiso

Na obrázku 4.17 je znázorněn snímek vzorku 4x mleté Carbiso. Tento vzorek byl mlet po dobu 9 min při 820 ot/min. Opět zde musela být technologická přestávka, která se uskutečnila po prvním procesu mletí, které trvalo 6 min. Po deseti minutové pauze následoval druhý proces mletí. I když byla mezi procesem mletí technologická přestávka, tak se nezabránilo shlukování částic, které lze vidět na obrázku 4.17. K tomuto jevu došlo díky větším teplotám a tlaku způsobenému vzájemnými nárazy mlecích kuliček. Velkou roli zde hrál také statický náboj mezi částicemi.

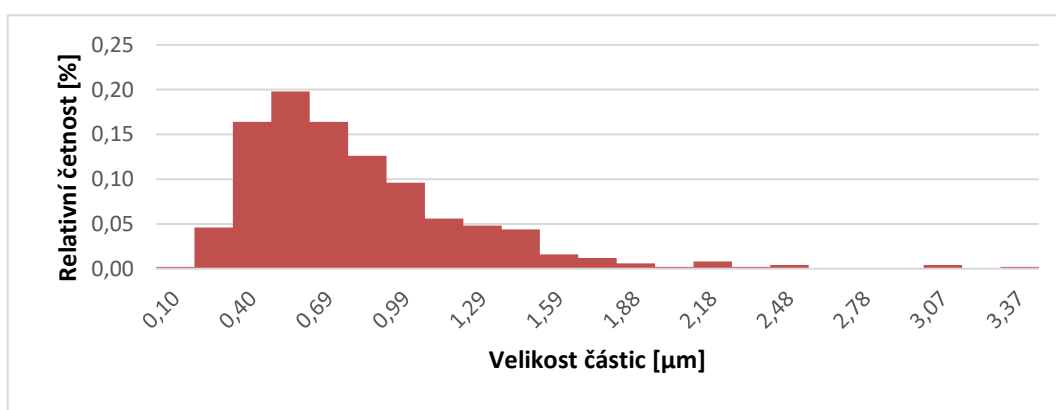


Obrázek 4.17: Snímek vzorku 4x mleté Carbiso 5 000x zvětšeno

Obrázek 4.18 ukazuje, že dle metody DLS je většina částic v rozmezí 2,6 – 5,87 µm (průměrná hodnota 4,24 µm). Oproti tomu lze vidět na obrázku 4.19, že největší četnost dat je v rozmezí 0,40 – 0,84 µm (průměrná hodnota 0,62 µm).

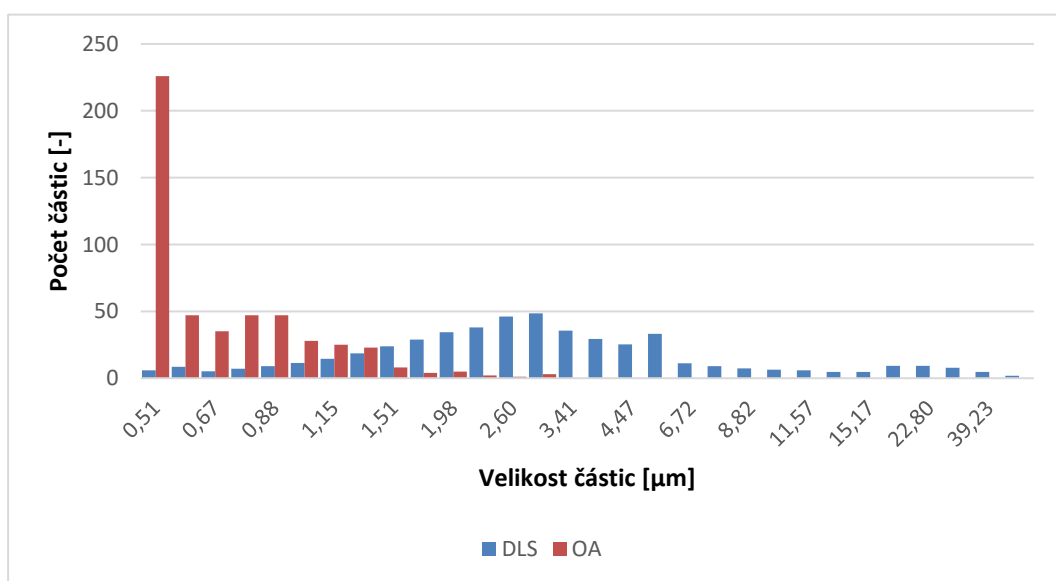


Obrázek 4.18: Graf výsledků měření vzorku 4x mleté Carbiso z DLS



Obrázek 4.19: Graf výsledků měření vzorku 4x mleté Carbiso z OA

V testu normality pomocí Q-Q grafů (viz přílohy 9 a 10) lze vidět, že data se řadí do normálního rozdělení.



Obrázek 4.20: Graf testu dobré shody vzorku 4x mleté Carbiso metodami DLS a OA

Na obrázku 4.20 je jasně patrné, že počáteční modus u metody OA je výrazně větší podobně jako u předešlých vzorků. Je to opět dáno odlišnou rozlišovací schopností obou těchto metod. Metoda DLS u vzorku 4x mleté Carbiso zaznamenala první částice od rozměru 0,445 μm . Tato velikost představuje 0,13 % dat z naměřeného množství částic. Naproti tomu je metoda OA, která zachytila částice již od 0,1 μm . Po velikost 0,445 μm je to 28,2 % dat z celkového množství. Celkový procentuální rozdíl mezi prvotními částicemi tedy je 28,07 %. χ^2 pro porovnání těchto dvou metod vychází na 9348,5, což je značně mimo hranici, která dokládá podobnost dat.

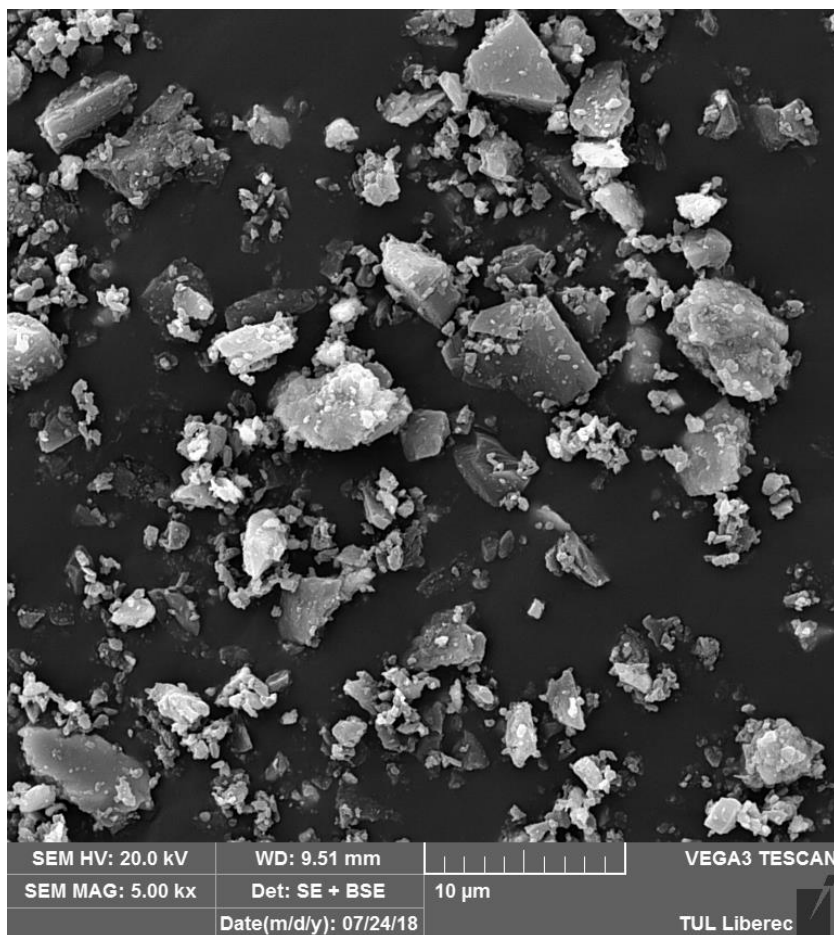
Tabulka 10: Statistické výpočty z měření vzorku 4x mleté Carbiso pomocí DLS a OA

	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	5,4	4,8	69,5	(4,45; 6,35)
OA	0,7	0,4	59,8	(0,69; 0,77)

Jak jde vidět v tabulce 10, tak rozdíl mezi středními hodnotami částic je přes 4 μm . Opět se dá konstatovat, že pro tento typ částic není metoda DLS úplně přesná. Avšak ani metoda obrazové analýzy však nemusí být úplně přesná, protože její výsledky ovlivňuje osoba provádějící měření, která tedy i vybírá měřené částice. Zároveň je třeba dodat, že četnost různých velikostí částic se může u obou vzorků lišit díky místu odebraného vzorku.

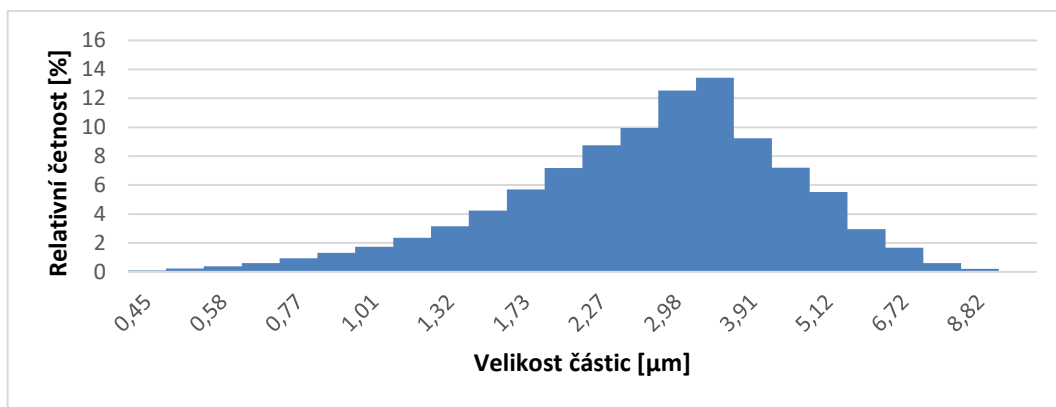
4.6 5x mleté Carbiso

Na obrázku 4.21 vidíme snímek dalšího měřeného vzorku 5x mletého Carbisa ze SEM. Tento vzorek byl mlet po dobu 12 min při 820 ot/min a mlecí cyklus byl rozdělen na dva. První cyklus byl 6 min dlouhý a druhý trval rovněž 6 min. Mezi těmito cykly byla opět technologická přestávka, která trvala 40 min, kvůli vysoké teplotě mlecích misek.

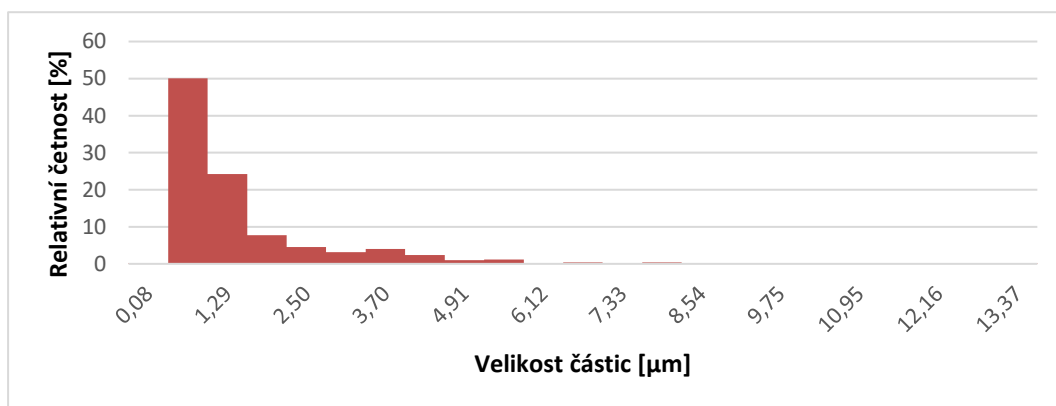


Obrázek 4.21: Snímek vzorku 5x mleté Carbiso 5 000x zvětšeno

Na obrázku 4.22 můžeme vidět výsledky z měření vzorku 5x mletého Carbisa pomocí metody DLS. Největší četnost dat byla v rozmezí 2,27 – 4,91 µm (průměrná hodnota 3,59 µm). U metody OA lze vidět, že největší četnost je mezi 0,69 – 1,29 µm (průměrná hodnota 0,99 µm).

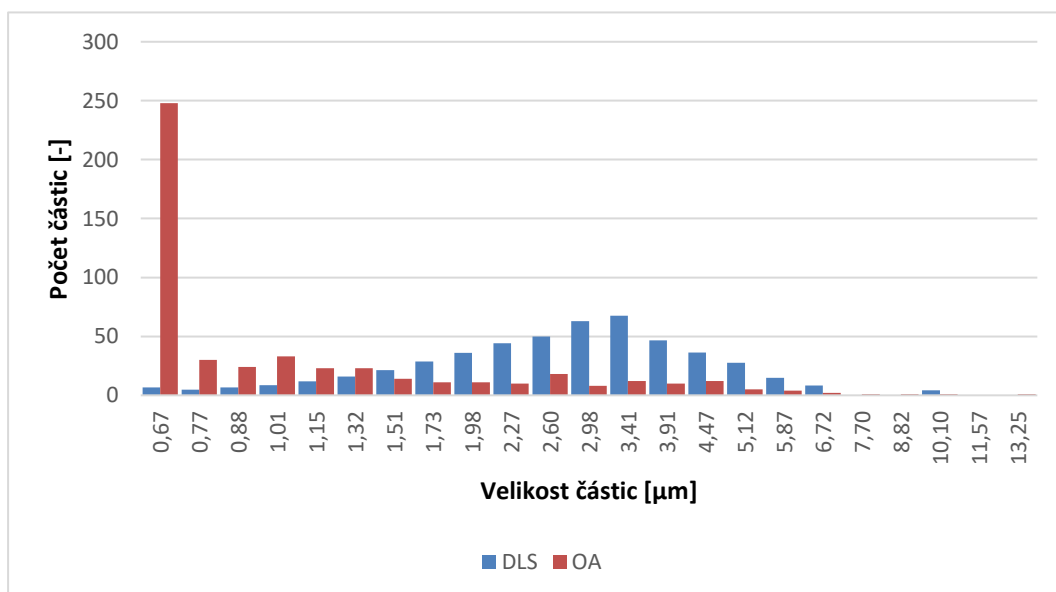


Obrázek 4.22: Graf výsledků měření vzorku 5x mleté Carbiso z DLS



Obrázek 4.23: Graf výsledků měření vzorku 5x mleté Carbiso z OA

V příloze 11 a 12 lze vidět pomocí Q-Q grafů otestovanou normalitu dat, viz obrázek 4.22 a obrázek 4.23.



Obrázek 4.24: Graf testu dobré shody vzorku 5x mleté Carbiso metodami DLS a OA

Z obrázku 4.24 lze opět vyčíst, že dochází ke stejné situaci, jak je tomu u všech předchozích vzorků s výjimkou Carbisa. Prvotní nejmenší částice naměřené pomocí metody DLS jsou od velikosti 0,51 μm . Velikost 0,51 μm zastupuje 0,13 % množství z celkového počtu naměřených dat pomocí DLS. Oproti tomu jsou prvotní zaznamenané částice u metody OA od 0,08 μm . U OA je 174 naměřených dat od 0,08 do 0,51 μm , což vychází na 34,6 % z celkového naměřeného množství dat OA. Rozdíl mezi metodami DLS a OA je u nejmenších částic 34,5 %. χ^2 je 9339,48, což je opět vysoko nad hranicí, kdy mohou být data srovnatelná.

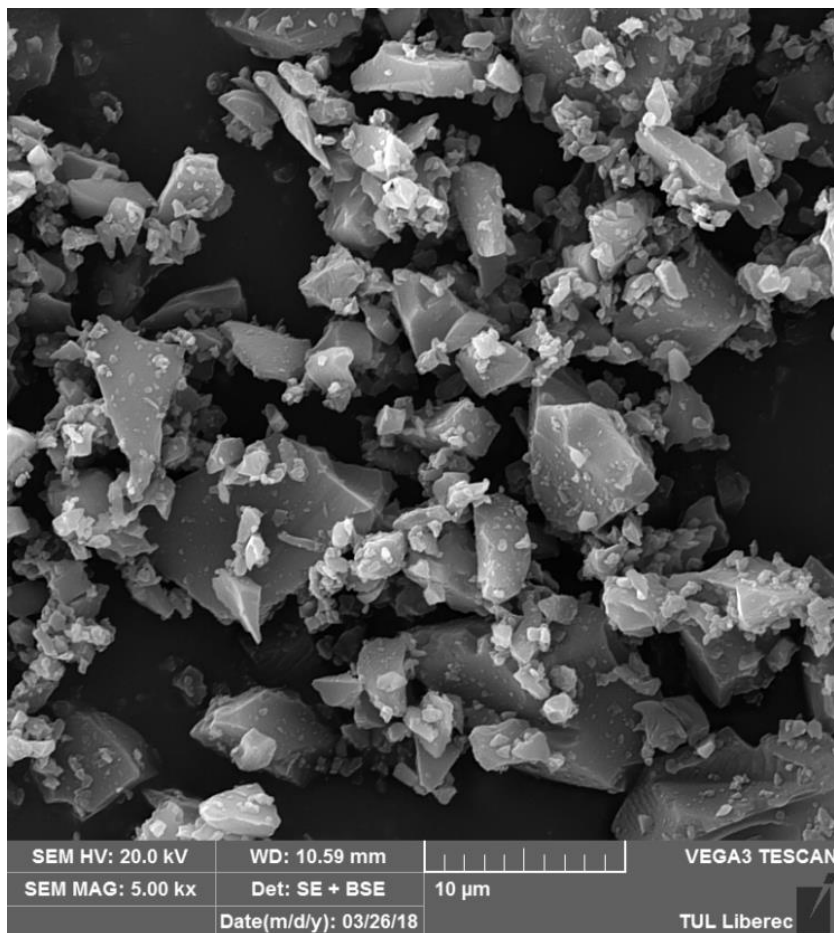
Tabulka 11: Statistické výpočty z měření vzorku 5x mleté Carbiso pomocí DLS a OA

	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	2,8	1,3	45,5	(2,57; 3,07)
OA	1,2	1,4	118,2	(1,7; 1,32)

V tabulce 11 je vidět mírný nárůst velikosti střední hodnoty oproti předchozímu vzorku 4x mleté Carbiso, jak je vidět v tabulce 10. U všech mletých vzorků se velikost střední hodnoty zmenšovala až po tento vzorek 5x mleté Carbiso, kde střední hodnota mírně vzrostla. Je to dáno tím, že došlo ke shlukování částic při procesu mletí. Tepelná energie vznikala díky kinetickému pohybu kuliček tak velká, že došlo ke shluku a spečení velkého množství částic ze vzorku 5x mletého Carbisa.

4.7 ACP

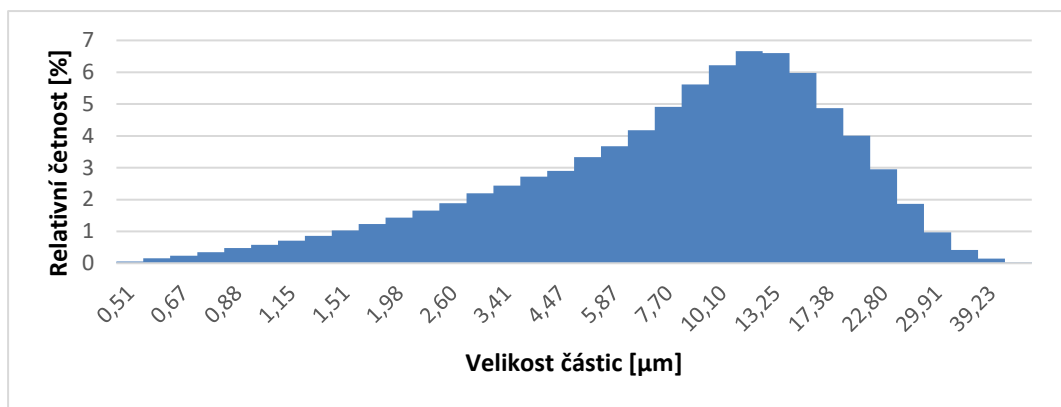
Na obrázku 4.25 se nachází snímek posledního zkoumaného vzorku – ACP. V tomto případě jde o nepravidelné různě velké částice s ostrými hranami.



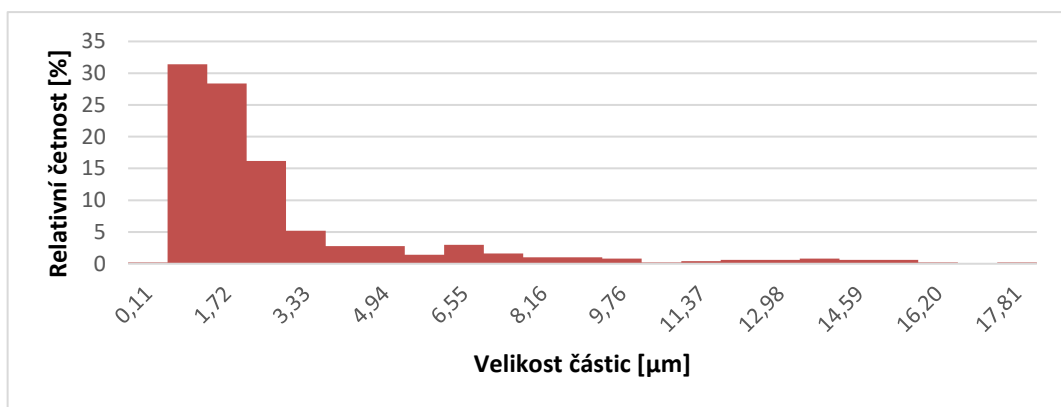
Obrázek 4.25: Snímek vzorku ACP 5000x zvětšen

Na obrázku 4.26 můžeme názorně vidět výsledky z měření pomocí dynamického rozptylu světla. Dle těchto výsledků má nejvíce částic ekvivalentní průměr v rozmezí 7,71 – 20,1 µm (průměrná hodnota 13,91 µm).

Obrázek 4.27 ukazuje výsledky získané obrazovou analýzou. Je jasné vidět, že dle této metody má nejvíce částic ekvivalentní průměr v rozmezí 0,9 – 2,5 µm (průměrná hodnota 1,7 µm). Porovnání výsledků obou metod měření je vidět (viz obrázek 4.28) a další porovnání statistických výsledků v tabulce 12.

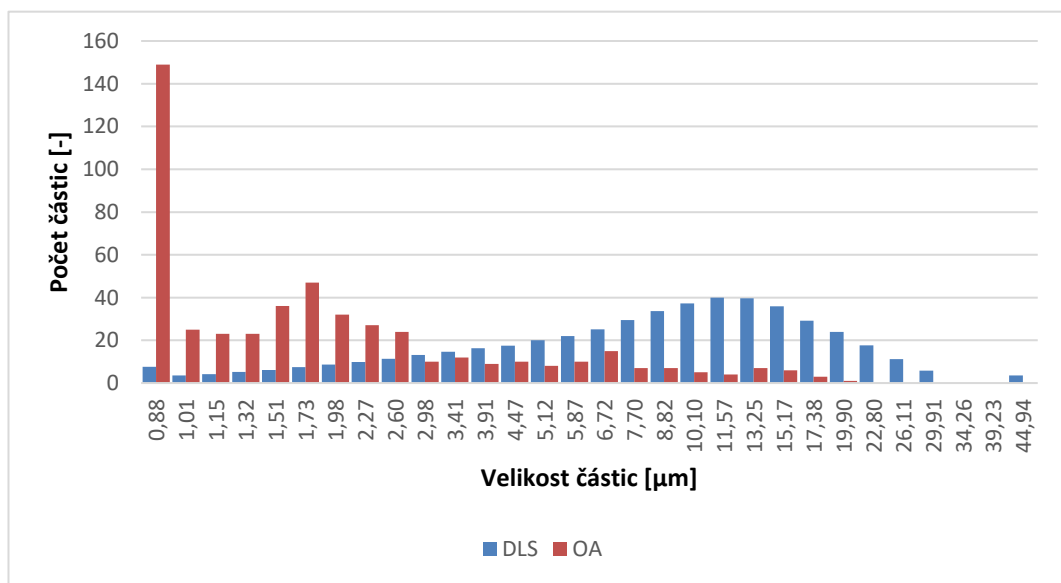


Obrázek 4.26: Graf výsledků měření vzorku ACP z DLS



Obrázek 4.27: Graf výsledků měření vzorku ACP z obrazové analýzy

Test normality znázorněný pomocí Q-Q grafů se nachází v příloze 13 a 14. Data se řadí mezi normální rozdělení.



Obrázek 4.28: Graf testu dobré shody vzorku ACP metodami DLS a OA

Na obrázku 4.28 můžeme opět vidět počáteční modus z metody OA výrazně vyšší. Je to dáno odlišnou rozlišovací schopností obou metod. První naměřená velikost z DLS je u ACP naměřena 0,51 μm . Hodnota 0,51 μm zastupuje 0,11 % dat z celkového množství. Počáteční veličina u metody OA je 0,11 μm . Počet dat od 0,11 do 0,51 μm činí 84, což je 16,77 %. Rozdíl v procentuálním zastoupení mezi těmito metodami je tedy 16,66 %. χ^2 je 3633,25.

Tabulka 12: Statistické výpočty z měření vzorku ACP pomocí DLS a OA

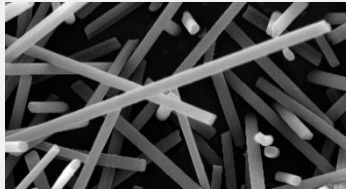
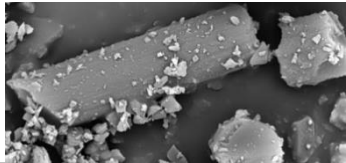
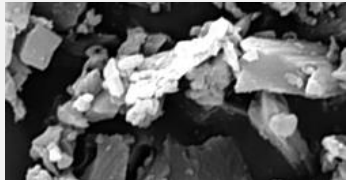
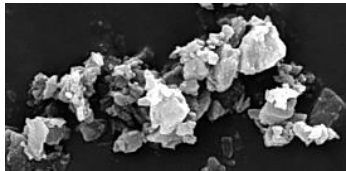
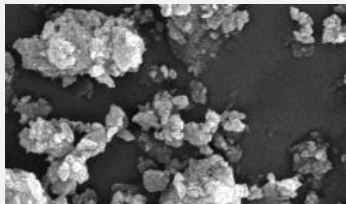
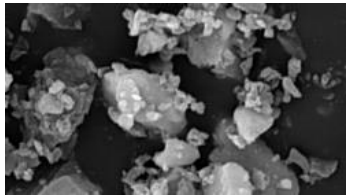
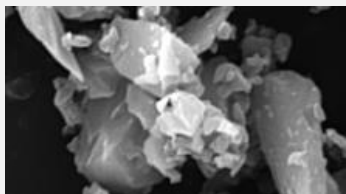
	Střední hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Variační koeficient [%]	95% interval spolehlivosti střední hodnoty [μm]
DLS	9,6	6,46	67,1	(8,37; 10,91)
OA	2,42	2,9	122,4	(2,16; 2,68)

Výsledky měření vykazují jako u většiny vzorků nemalé rozdíly. Ve střední hodnotě je difference necelých 7 μm , jak lze vidět v tabulce 12.

4.8 Tabulka s celkovým shrnutím dat

V tabulce 13 je možné vidět celkový přehled naměřených dat. Je zde 95% Interval spolehlivosti pro DLS a OA, dále je zde χ^2 a v posledním sloupci lze vidět snímky ze SEM. Většina snímků s výjimkou Carbisa je zde vyfocena při zvětšení 5000x.

Tabulka 13: Výsledná data

Vzorek	95 % IS DLS	95 % IS OA	χ^2 [–]	Tvar částice
Carbiso	(40,35; 64,85)	(30,77; 32,87)	1596,12	Zvětšeno 500x 
1x mleté Carbiso	(5,73; 7,01)	(2,56; 3,09)	2319,70	Zvětšeno 5000x 
2x mleté Carbiso	(3,72; 4,07)	(1,97; 2,33)	4229,17	Zvětšeno 5000x 
3x mleté Carbiso	(3,93; 5,17)	(1,17; 1,32)	8908,52	Zvětšeno 5000x 
4x mleté Carbiso	(4,45; 6,35)	(0,69; 0,77)	9348,5	Zvětšeno 5 000x 
5x mleté Carbiso	(2,57; 3,07)	(1,7; 1,32)	9339,48	Zvětšeno 5 000x 
ACP	(8,37; 10,91)	(2,16; 2,68)	3633,25	Zvětšeno 5000x 

5 Závěr

Práce si kladla za cíl porovnat dvě vybrané metody pro měření velikosti nano a mikro částic. Aby mohla být daná problematika objasněna, byla první část práce zaměřena na literární rešerši. Jejímí stěžejními body, které bylo nutné objasnit, jsou metody dynamického rozptylu světla a obrazové analýzy pomocí elektronové mikroskopie, dále minerální vlákna se zaměřením na uhlíková vlákna a zdravotní rizika používání nano a mikročástic.

Následovala experimentální část práce, ve které je představen experiment testování nanočástic pomocí dvou výše uvedených metod. Po popisu použitých materiálů a postupů jsou prezentovány a vyhodnoceny výsledky měření a porovnány použité metody.

U všech měřených vzorků byly pozorovány výrazné rozdíly ve výsledcích měření. Důvody tohoto velkého rozdílu spočívají především v rozdílné rozlišovací schopnosti mezi přístroji, které využívají metod DLS a OA, dále v různorodosti tvarů částic použitých vzorků a v neposlední řadě ve vzorku samotném, obsahujícím různé množství odlišně velkých částic. Vliv na výsledky měření mohl mít také lidský faktor, hrající zásadní roli v OA, a v některých případech také nejednoznačnost OA, která je způsobena pouze jedním úhlem pohledu na danou částici. Za zmínku stojí také vliv nahodilosti při výběru vzorku z Petriho misky před jeho dávkování do přístrojů a fakt, že vybraný namletý vzorek nemusí být vždy dokonale homogenní (tedy neobsahuje stejně velké částice dokonalého tvaru).

Tyto dvě metody nelze považovat za srovnatelné především kvůli rozdílné rozlišovací schopnosti příslušných přístrojů. Zatímco metodou OA lze měřit částice již od velikosti 0,08 μm , u metody DLS tomu tak není. Výrobce přístroje Horiba LA-920, který funguje na základě DLS, sice uvádí ve svém manuálu, že lze měřit částice od několika nanometrů až po 2000 μm , avšak data, naměřená v této BP, tomu neodpovídají – nejmenší naměřené velikosti začínají až na hodnotě 400 nm. Metoda OA má tedy v našem případě větší rozlišovací schopnost než DLS.

Na základě uvedených údajů můžeme shrnout klady a zápory daných metod. Dynamický rozptyl světla je v našem případě a na základě našeho experimentu méně přesná měřicí metoda ve srovnání s obrazovou analýzou. Důvodem jsou jak rozlišovací schopnost a citlivost přístroje, tak tvary použitých vzorků, které jsou ne zcela pravidelné.

Ideálním tvarem pro metodu DLS je totiž kulovitá částice. Má-li částice výrazně odlišný tvar, stává se metoda nepřesnou.

Naopak měření pomocí elektronové mikroskopie má tu výhodu, že dokáže zohlednit tvar částice daného vzorku, bývá tudíž ve většině případů uvedených v této bakalářské práci přesnější. Velkou nevýhodou je však její časová náročnost a nutnost práce osoby, která provádí měření, vybírá měřené částice a může tedy ovlivnit výsledky daného měření. Kromě toho se tato metoda může v některých případech jevit jako nejednoznačná, protože pracuje pouze s jedním úhlem pohledu na částici, což může zkreslit její reálné rozměry.

Závěrem lze říci, že každá metoda měření částic má své klady a zápory. Její volba by se měla zřejmě odvíjet mimo jiné od velikosti a tvaru částic daného měřeného materiálu. Obě metody by však vykazovaly přesnější výsledky zvýšením počtu měření.

Dle výše uvedených údajů splnila tato bakalářská práce své cíle.

6 Použitá literatura

- [1] ŠEVČÍKOVÁ, Petra, KAŠPÁRKOVÁ, Věra, KREJČÍ, Jiří a VLTAVSKÁ, Pavlína, 2014. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy*. 108, s. 479–482. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_05_479-482.pdf
- [2] MAŇÁK, Roman. Rayleighův a Mieův rozptyl [online]. *Optické úkazy v atmosféře*, 2012-04-24. [cit. 2018-03-10]. Dostupné z: <http://ukazy.astro.cz/Rayleighuv-a-Mieuv-rozptyl.php>
- [3] LACINA, Aleš. Brownův pohyb jako důkaz částicové struktury látek [online]. *Oddělení obecné fyziky a didaktiky Ústavu fyzikální elektroniky PřF MU*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.physics.muni.cz/kof/clanky/Brownuv_pohyb.pdf
- [4] Materials Research Institute. Particle Sizing [online]. *MRI*. [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/particle-sizing>
- [5] Particle Size Distribution Analyzer LA-920 [online]. *HORIBA Semiconductor*. [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/semiconductor/products/processes/semiconductor-process/cmp-process/details/particle-size-distribution-analyzer-la-920-2952/?L=38>
- [6] RASHEED, Asad. Types of electron microscope [online]. *SlideShare*, 2013-07-03. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/asadleo002/types-of-electron-microscope>
- [7] KRÁLOVÁ, Magda. Ernst Ruska [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1303/ruska>
- [8] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Trocha historie.... [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2001. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/1.0.html#zpet2>
- [9] KRÁLOVÁ, Magda. Joseph John Thomson [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1347/thomson>

[10] KRÁLOVÁ, Magda. William Crookes [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1107/crookes>

[11] KRÁLOVÁ, Magda. De Broglieho vlnová hypotéza [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/kvanta/de-broglieho-vlnova-hypoteza>

[12] WILLIAMS, David B. a CARTER, C. Barry. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. Boston, MA: Springer US, 1996.

ISBN 978-1-4757-2519-3. S. 5–6. Dostupné také z:

https://books.google.cz/books?id=SAv3BwAAQBAJ&pg=PA6&lpg=PA6&dq=Heidenreich+1949+TEM&source=bl&ots=_C_QCiWmJA&sig=gtNwl_oaQs3u9YowLvEpXYILbB8&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwieraDo9_fZAhVFJFAKHcfbBycQ6AEIKzAA#v=onepage&q=Heidenreich%201949%20TEM&f=true

[13] JÄGER, A. a GÄRTNEROVÁ, V. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura [online]. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>

[14] JÄGER, A. a GÄRTNEROVÁ, V. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura [online]. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>

[15] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie [online]. Olomouc: *Centrum pro výzkum nanomateriálů*. [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf

[16] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Konstrukce mikroskopu [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2001. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/7.1.html>

- [17] SOUBUSTA, Jan. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. *Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého v Olomouci a Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [18] MILITKÝ, Jiří a TOMKOVÁ, Blanka. Speciální vlákna – studijní materiály: Nepolymerní vlákna [online]. *Elearningový portál Technické univerzity v Liberci*, 2017. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=3588>
- [19] Uhlíkové vlákno [online]. *KORDCARBON*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.kordcarbon.cz/uhlikove_vlakno
- [20] GRÉGR, J. Uhlíková vlákna. In: *Textilie v novém tisíciletí V: Sborník prezentací s přiloženým CD*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, s. 27–41.
ISBN 978-80-7372-192-3. S. 27–33
- [21] Pulverisette 7 [online]. *FRITSCH*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/overview/details/product/pulverisette-7-premium-line/technical-details/>
- [22] FRITSCH. *Operating Instructions*. Planetary Micro Mill „pulverisette 7“ [online]. FRITSCH: 2003 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/ncnr/Pulverisette_Manual.pdf
- [23] Pojem makrofág [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/makrofag>
- [24] Pojem lyzozom [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/lyzozom-lyzozom-lyzozom>
- [25] Pojem cytokiny [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/cytokiny>
- [26] LOUDA, Petr. Zdravotní rizika nanomateriálů 1/2 [online]. *Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1633/mod_resource/content/0/Zdravotn%C3%AD%20rizika%20nano%C4%8D%C3%A1stic%201.pdf

- [27] LITSCHMANNOVÁ, Martina. *Úvod do statistiky*. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2011. S. 242. Dostupné také z:
http://mi21.vsb.cz/sites/mi21.vsb.cz/files/unit/uvod_do_statistiky.pdf
- [28] Chopped tow [online]. *ELG Carbon Fibre Ltd.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:
<http://www.elgcf.com/products/chopped-tow>
- [29] Milled fibre [online]. *ELG Carbon Fibre Ltd.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:
<http://www.elgcf.com/products/carbiso-milled-fibre>
- [30] Pojem adsorpce [online]. *Scs.abz.cz.* [cit. 2018-12-07]. Dostupné z:https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/hledat?cizi_slovo=Adsorpce&typ_hledani=prefix
- [31] BAHETI, Vijay et al. Optimized Preparation of Activated Carbon Nanoparticles from Acrylic Fibrous Wastes. *Fibers and Polymers*. 2015, vol.16, no. 10, s. 2193–2201. ISSN 1875-0052

Přílohy

Příloha 1: Q-Q graf. Test normality pro Carbiso měřené metodou DLS

Příloha 2: Q-Q graf. Test normality pro Carbiso měřené metodou OA

Příloha 3: Q-Q graf. Test normality pro 1x mleté Carbiso měřené metodou DLS

Příloha 4: Q-Q graf. Test normality pro 1x mleté Carbiso měřené metodou OA

Příloha 5: Q-Q graf. Test normality pro 2x mleté Carbiso měřené metodou DLS

Příloha 6: Q-Q graf. Test normality pro 2x mleté Carbiso měřené metodou OA

Příloha 7: Q-Q graf. Test normality pro 3x mleté Carbiso měřené metodou DLS

Příloha 8: Q-Q graf. Test normality pro 3x mleté Carbiso měřené metodou OA

Příloha 9: Q-Q graf. Test normality pro 4x mleté Carbiso měřené metodou DLS

Příloha 10: Q-Q graf. Test normality pro 4x mleté Carbiso měřené metodou OA

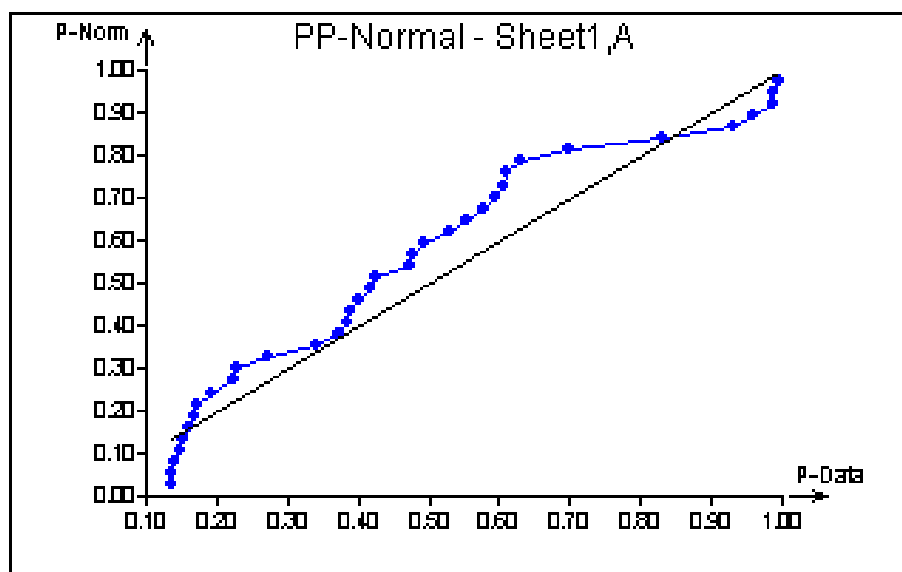
Příloha 11: Q-Q graf. Test normality pro 5x mleté Carbiso měřené metodou DLS

Příloha 12: Q-Q graf. Test normality pro 5x mleté Carbiso měřené metodou OA

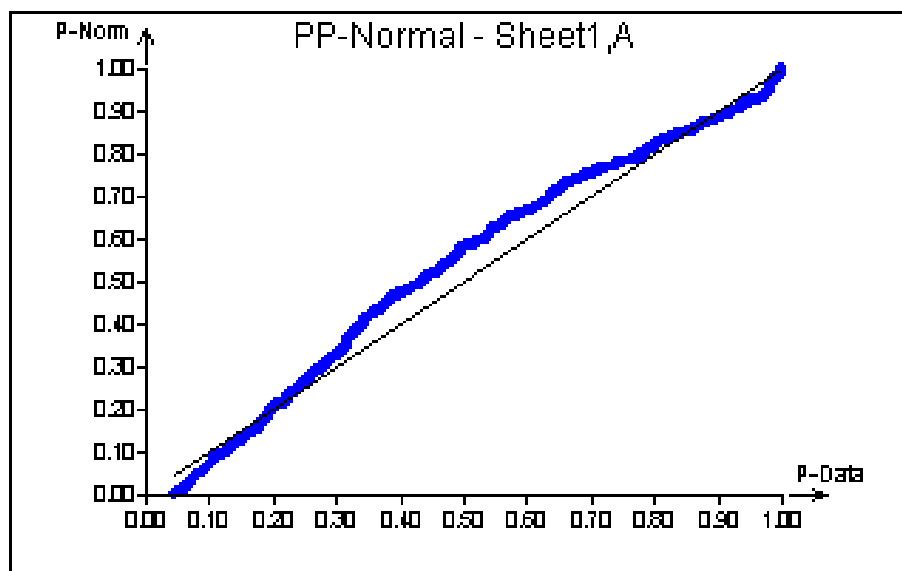
Příloha 13: Q-Q graf. Test normality pro ACP měřené metodou DLS

Příloha 14: Q-Q graf. Test normality pro ACP měřené metodou OA

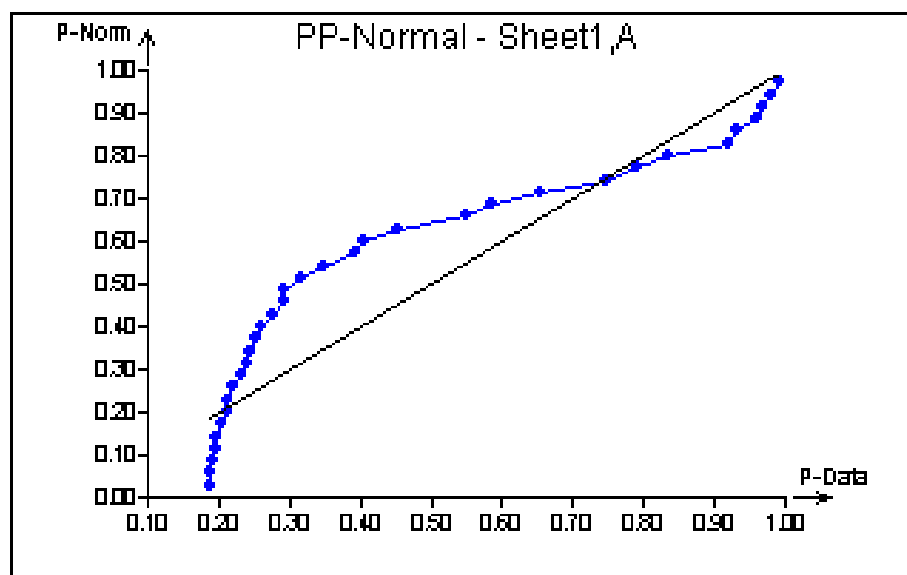
Příloha 1: Q-Q graf. Test normality pro Carbiso měřené metodou DLS



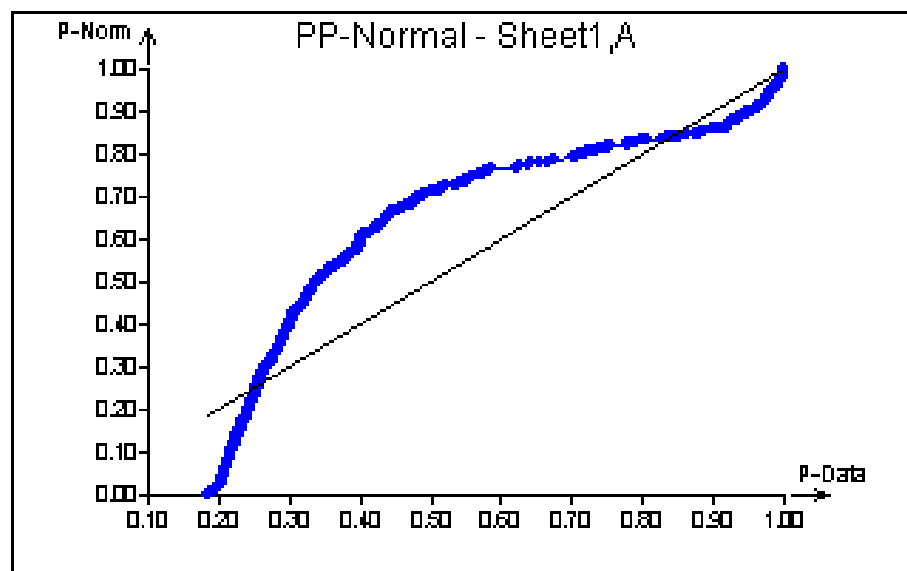
Příloha 2: Q-Q graf. Test normality pro Carbiso měřené metodou OA



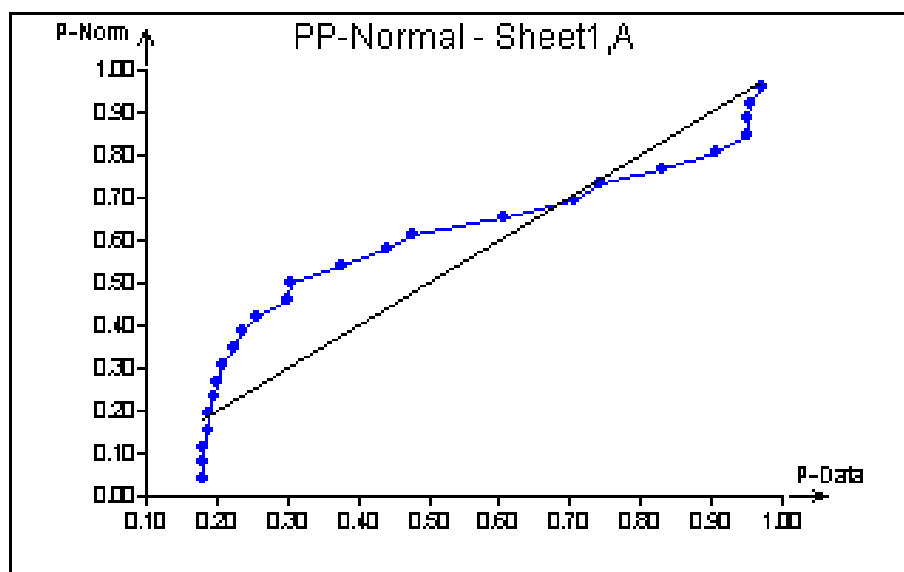
Příloha 3: Q-Q graf. Test normality pro 1x mleté Carbiso měřené metodou DLS



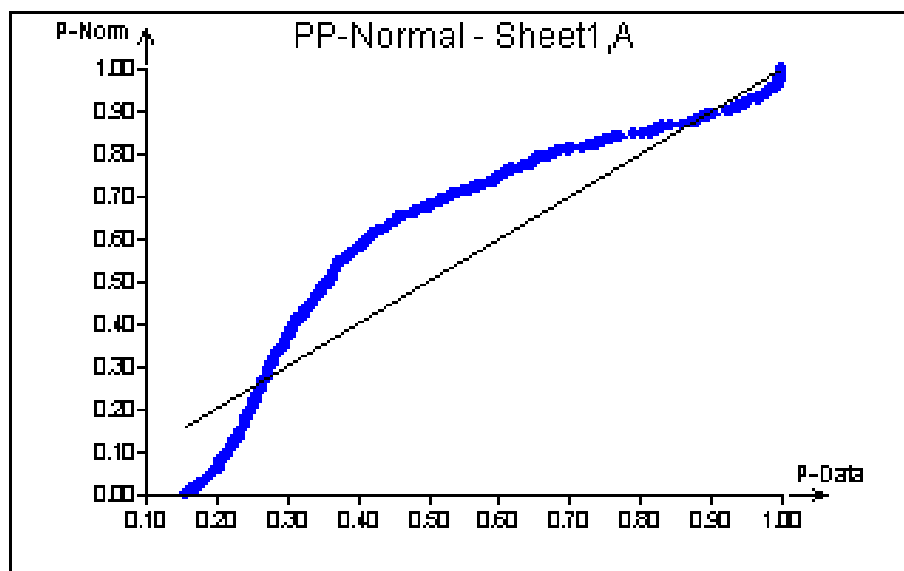
Příloha 4: Q-Q graf. Test normality pro 1x mleté Carbiso měřené metodou OA



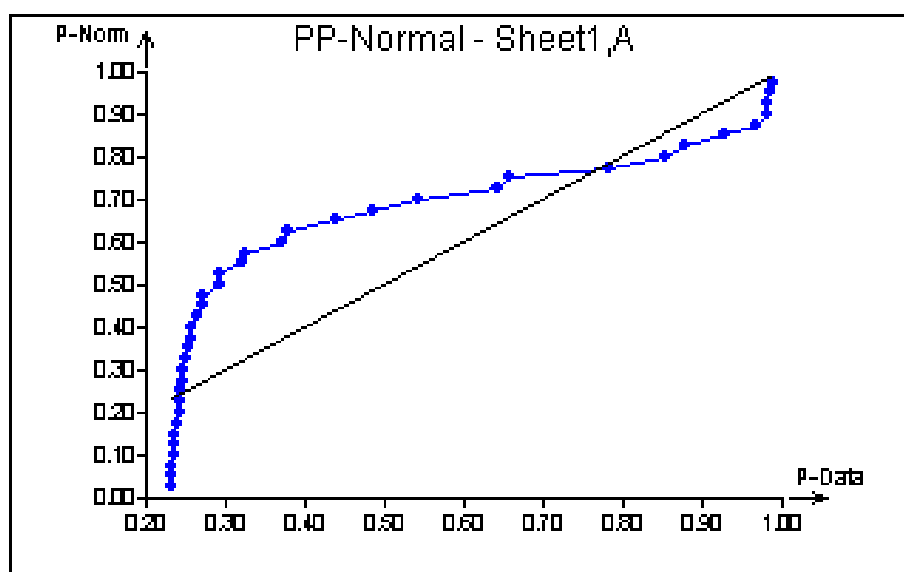
Příloha 5: Q-Q graf. Test normality pro 2x mleté Carbiso měřené metodou DLS



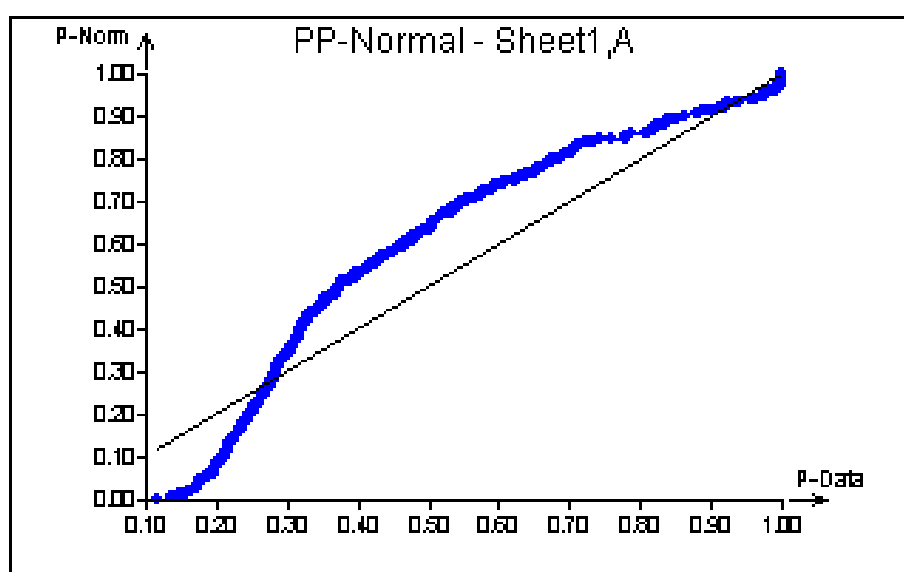
Příloha 6: Q-Q graf. Test normality pro 2x mleté Carbiso měřené metodou OA



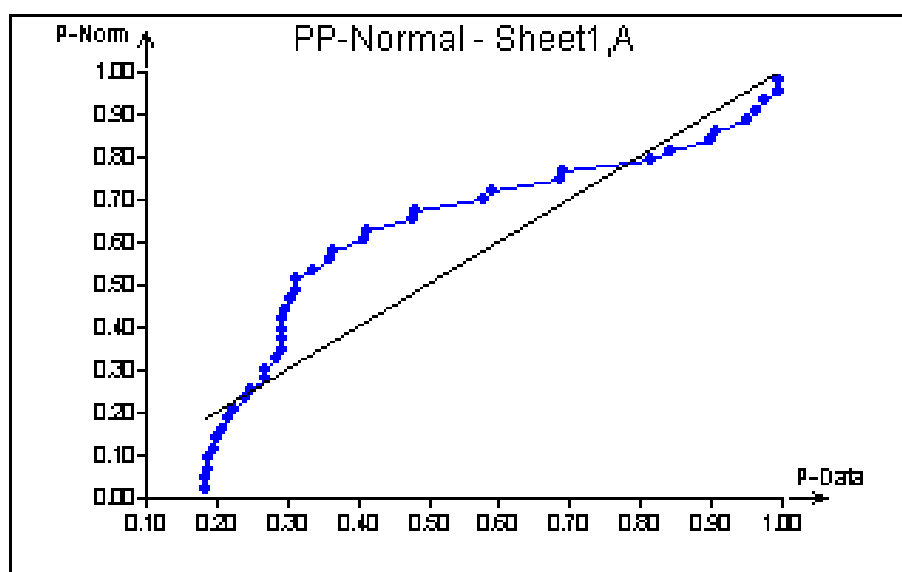
Příloha 7: Q-Q graf. Test normality pro 3x mleté Carbiso měřené metodou DLS



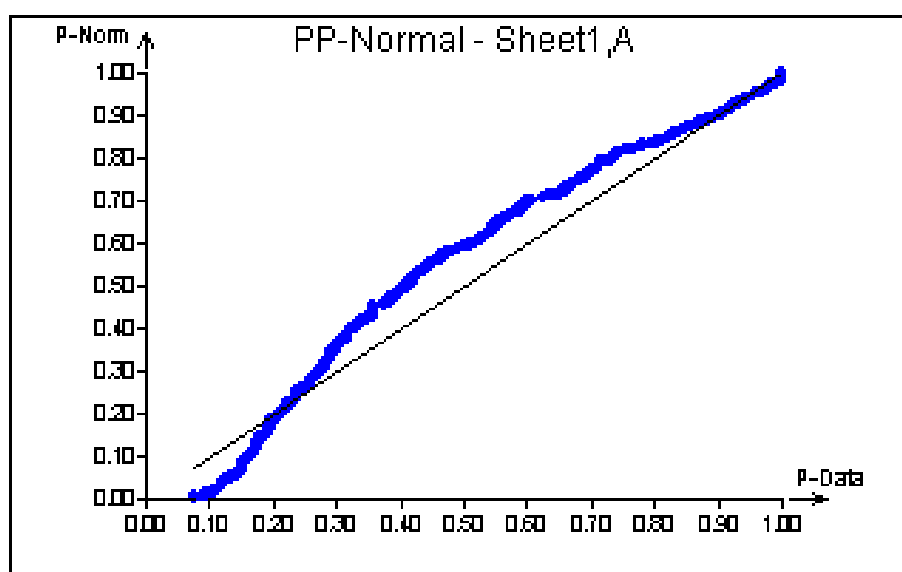
Příloha 8: Q-Q graf. Test normality pro 3x mleté Carbiso měřené metodou OA



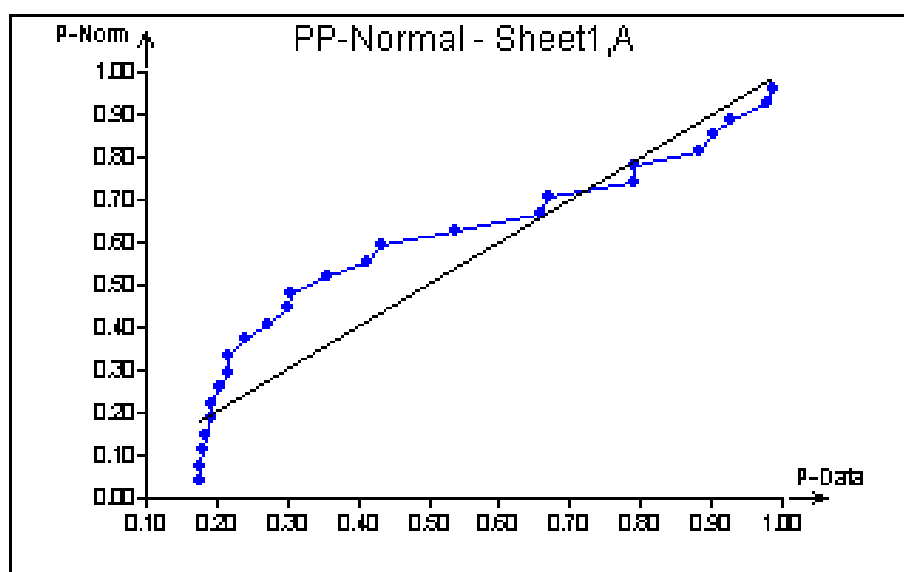
Příloha 9: Q-Q graf. Test normality pro 4x mleté Carbiso měřené metodou DLS



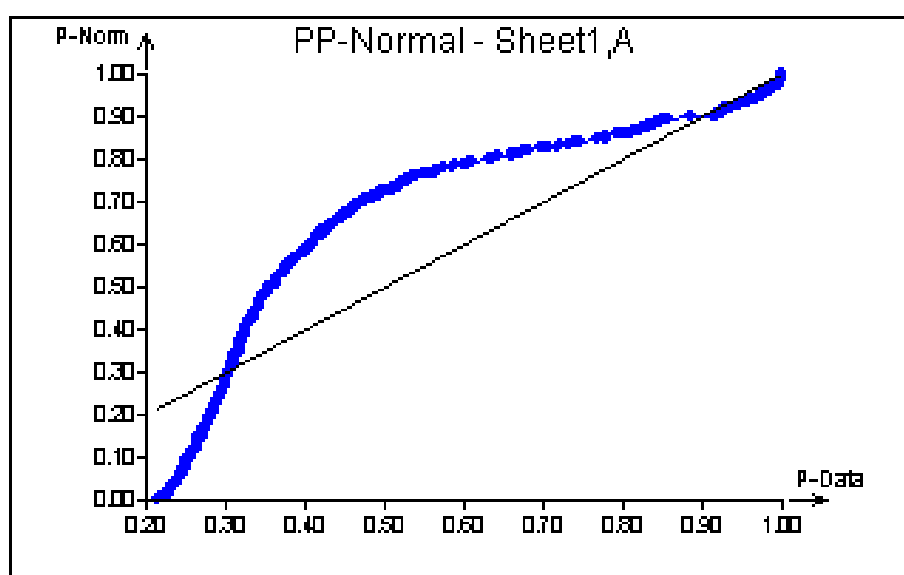
Příloha 10: Q-Q graf. Test normality pro 4x mleté Carbiso měřené metodou OA



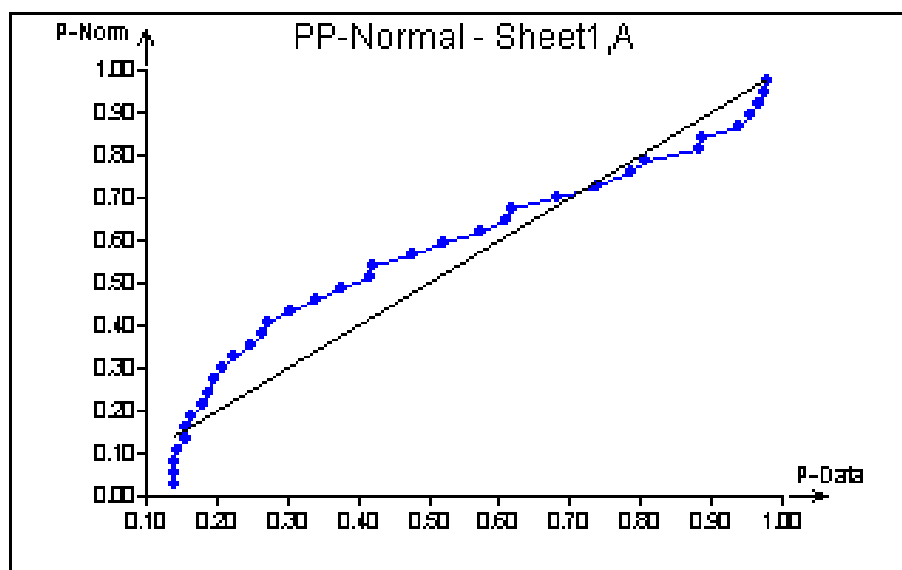
Příloha 11: Q-Q graf. Test normality pro 5x mleté Carbiso měřené metodou DLS



Příloha 12: Q-Q graf. Test normality pro 5x mleté Carbiso měřené metodou OA



Příloha 13: Q-Q graf. Test normality pro ACP měřené metodou DLS



Příloha 14: Q-Q graf. Test normality pro ACP měřené metodou OA

